ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

No. 8

АВГУСТ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1958

Адрес редакции: Москва, Ленинский проспект, 14.
Отделение химических наук

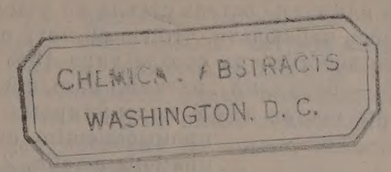
Технический редактор *Т. А. Михайлова*

Подписано к печати 20/VIII 1958 г. Т-07893 Формат бумаги $70 \times 10^1/_{16}$. Бум. л. 3
Печ. л. 8,90 Уч.-изд. л. 10,1 Тираж 3225 экз. Заказ 668

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский, пер., 1

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 8



В. С. МОЛЧАНОВ и *Н. Е. ПРИХИДЬКО*

КОРРОЗИЯ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ЩЕЛОЧНЫМИ РАСТВОРАМИ

СООБЩЕНИЕ 4. РАЗРУШЕНИЕ СТЕКОЛ РАСТВОРАМИ РАЗЛИЧНЫХ ГИДРООКИСЕЙ

Специфическую особенность действия щелочных растворов на силикатные материалы, отличающую эти реагенты от растворов кислот и солей, следует видеть в процессе разрушения ионами гидроксила кремнезема и полимерных кремнекислородных радикалов до простых групп и в пределе — до ортосиликатных ионов SiO_4^{4-}. Естественно предполагать, что действие раствора щелочи на стекло будет изменяться симбатно с химической активностью раствора, связанной, в свою очередь, со степенью электролитической диссоциации гидроокиси. Поэтому растворы однотипных гидроокисей в эквивалентных концентрациях при равных температурах, казалось, можно было расположить по степени воздействия на стекла в следующие ряды: $KOH > NaOH > LiOH$ и $Ba(OH)_2 > Sr(OH)_2 > Ca(OH)_2$ соответственно величине констант диссоциации гидроокисей, приведенных в табл. 1.

Несмотря на условность понятия «константа диссоциации» в применении к сильным электролитам, эти величины, выведенные из электрохимических свойств соответствующих растворов, качественно характеризуют химическую активность разных гидроокисей в реакциях, протекающих с участием ионов гидроксила. В частности, приведенной выше последовательности гидроокиси калия и гидроокиси натрия требуют их коэффициенты активности в 0,5 *N* растворах [2], электропроводность (по данным Аррениуса [3]), условные pH — по Шварценбаху и Сульцбергеру [4].

Таблица 1

Средние значения констант диссоциации при 25° по данным Гимблетта и Монка [1]

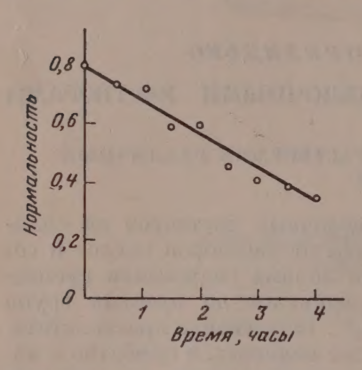
Гидроокись	Константа диссоциации	Гидроокись	Константа диссоциации
LiOH	0,5—1,2	$CaOH^+$	0,043
NaOH	3,7—5,9	$SrOH^+$	0,150
KOH	на 8% выше, чем у NaOH	$BaOH^+$	0,230

Однако если обратиться к литературе, посвященной устойчивости стекол к разным щелочам, то оказывается, что почти все работы приводят к выводу о систематическом нарушении указанных рядов гидроокисей. Например, сравнивая действие растворов гидроокисей щелочноземельных металлов на силикагель и стекло химической посуды, Джонс [5] нашел, что активнее других оказалась гидроокись кальция. Действие более разнообразного набора гидроокисей характеризовали Хаббард и Риндерс [6], нашедшие, что по вызываемому разрушению электродного стекла Мак-Иннеса щелочи разместились в последовательности: $NaOH > LiOH > KOH > Ba(OH)_2 > NH_4OH$.

Если указываемое Хаббардом и Риндерсом положение в данном ряду гидроокиси лития может вызывать сомнение, то место едкого натра относительно едкого кали подтверждается всеми опубликованными по данному вопросу работами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При изучении влияния состава стекла на устойчивость к действию щелочей нам пришлось наблюдать, что едкий натр оказывает наиболее сильное разрушающее действие на стекла типа 13% $Na_2O\cdot(87-X)\%\ SiO_2\cdot$ $\cdot X\%RO$, где R — бериллий, магний, кальций, цинк, кадмий (стекла опытных варок; их состав дан в молекулярных процентах), а также на промышленные оптические флинты. Для примера в табл. 2 и 3 приведены толщины растворенных слоев стекла в микронах, измеренные интерферометрическим методом [7]. Стекла подвергались 4-часовому действию 0,5 *N* растворов гидроокисей натрия, калия и водного раствора аммиака при температуре 90°. Так как растворы аммиака термически неустойчивы, то сначала был установлен путем титрования ход падения их концентрации при той же площади испарения (~85 *см*²), объеме раствора (950 *мл*) и продолжительности, какие имели место во время измерений. Как видно из фигуры, если исходить из 0,8 *N* раствора аммиака, то в конце четвертого часа остается 0,3 *N* раствор. Принимая во внимание незначительное влияние концентрации щелочи на разрушение сложных стекол [8] в области от 0,25 *N* и более высоких концентраций, можно без большой ошибки приравнять действие применявшегося раствора аммиака действию стабильного 0,5 *N* раствора. Как видно из табл. 2 и 3, гидроокись аммония, в соответствии со своим слабощелочным характером, разрушает стекла значительно слабее, чем сильные щелочи — едкий натр и едкое кали. В то же время между действием гидроокисей натрия и калия наблюдается постоянное различие, противоречащее общепринятым характеристикам натрия и калия, и едкий натр разрушает стекла заметно сильнее едкого кали.



Изменение во времени концентрации NH_4OH при 90°

Стоит заметить, что при сравнении разрушения стекол в эквивалентных по концентрации растворах карбоната натрия и карбоната калия

Таблица 2

Толщина (в микронах) растворенных слоев стекол в 0,5 *N* растворах различных гидроокисей

№ по пор.	Стекла типа 13% $Na_2O\cdot(37-X)\%SiO_2\cdot X\%RO$: двухвалентный металл — R	X в мол. %	действующий реагент: NaOH	KOH	NH_4OH	№ по пор.	Стекла типа 13% $Na_2O\cdot(87-X)\%SiO_2\cdot X\%RO$: двухвалентный металл — R	X в мол. %	действующий реагент: NaOH	KOH	NH_4OH
1	Бериллий	12	0,9	0,6	0,1	11	Цинк	5	1,5	1,1	0,1
2	»	22	0,8	0,7	0,2	12	»	12	2,0	0,8	0,2
						13	»	17	2,4	1,0	0,3
						14	»	22	2,7	1,3	0,4
3	Магний	12	1,4	0,9	0,3	15	»	27	2,9	1,8	0,6
4	»	17	1,5	1,2	0,4	16	»	32	3,5	2,8	0,8
5	»	32	1,9	0,9	0,5						
						17	Кадмий	5	1,0	0,7	0,3
6	Кальций	5	1,3	0,9	0,4	18	»	12	1,3	0,5	0,1
7	»	12	0,9	0,5	0,5	19	»	17	1,3	0,7	0,2
8	»	17	1,0	0,7	0,6	20	»	22	1,3	0,8	0,3
9	»	22	1,0	0,9	0,7	21	»	27	1,4	1,0	0,5
10	»	27	1,4	1,1	1,0	22	»	32	1,5	1,0	0,8

[9—11] неизменно наблюдалось более сильное действие карбоната натрия. Таким образом, повышенную способность силикатных стекол к разрушению растворами соединений, содержащих натрий, следует считать несомненно установленным фактом. Мы предлагаем для этого явления термин «натриевая аномалия», которым и будем пользоваться дальше.

Натриевая аномалия до сих пор не имела объяснения. В качестве рабочих гипотез, подлежащих проверке на опыте, возможны следующие предположения: 1) вопреки сложившимся представлениям, едкий натр, а не едкое кали, является более сильной щелочью; 2) образование натриевых силикатов происходит легче, с большим выигрышем энергии, по сравнению с возникновением силикатов других металлов, а поэтому едкий натр сильнее остальных разрушает силикатные стекла; 3) для процесса разрушения силикатных стекол щелочными растворами имеет значение не только взаимодействие гидроксильных ионов с кремнекислородными группами, но и явления ионного обмена, а именно — обмен катионов металлов, входящих в состав стекла, на катионы щелочи, находящейся в растворе. Обмен ионов ослабляет структуру стекла и подготовляет кремнеземный скелет к взаимодействию с гидроксильными ионами. Если допустить еще, что ионы натрия, более чем другие, способны к обмену, то можно видеть в сказанном причину натриевой аномалии.

Таблица 3

Толщина (в микронах) растворенных слоев стекол в 0,5 N растворах различных гидроокисей (стекла промышленные, оптические флинты)

№ по пор.	Обозначение стекла	Действующий реагент		
		NaOH	KOH	NH_4OH
1	Ф1	2,3	1,6	0,6
2	Ф3	2,2	1,6	0,6
3	Ф4	3,1	1,4	0,6
4	ТФ1	3,0	1,6	0,6
5	ТФ2	3,5	1,8	0,6
6	ТФ3	3,5	2,6	0,9
7	ТФ5	5,1	1,6	1,4
8	ТФ7	5,7	3,2	1,7
9	ТФ10	6,4	3,7	1,3

Первое предположение противоречит поведению щелочей во всех реакциях, кроме процесса разрушения силикатных стекол, и кажется наименее вероятным. Выбору между остальными объяснениями может помочь сравнение действия гидроокисей на стекла, содержащие катионы, способные к обмену в разной степени. Поэтому нами было изучено разрушение 8 силикатных стекол, относящихся к самым различным семействам (табл. 4). Стекло № 1 представляло кварцевое стекло, на котором явления ионного обмена не могли играть роли. Стекла № 6 и 8 были многокомпонентными стеклами, не содержащими щелочных металлов, катионы которых наиболее подвижны в стеклах и способны к обмену. Стекла № 2—5, 7 содержали различные щелочные металлы или отличались другими составными частями, и ионообменные процессы должны были идти на них с различной интенсивностью.

Для всех стекол была определена толщина растворенного слоя в условиях и по методике, указанным выше. Реактивами, действующими на стекла, были 0,5 N растворы гидроокисей лития, натрия и калия и 0,02 N растворы гидроокиси кальция, стронция и бария. Более концентрированные растворы последних трех соединений применить было нельзя из-за малой растворимости гидроокиси кальция. Учитывая, что гидроокиси щелочноземельных металлов должны действовать значительно слабее гидроокисей щелочных металлов, решено было проверить также действие воды на стекла в тех же условиях, при каких проходило измерение щелочеустойчивости (90°, 4 часа). Не исключалась возможность того, что вода будет не только выщелачивать стекла, но и растворять их как целое, так как по опытам Дуброво и Шмидта [12] было известно, что выщелачивание натриевых силикатов, имеющее место до 40°, с ростом температуры сменяется полным растворением. Это связано главным образом со вторичными реакциями между стеклом и щелочной вытяжкой его компо-

нентов, образующейся уже в первые периоды взаимодействия стекл с водой. Такой «автопептизацией» стекла можно пренебречь, имея дел с большими толщинами растворенных слоев стекла при действии сильны гидроокисей. При слабых же щелочах это явление может быть следуе учитывать. Результаты измерений разрушения стекол сведены в табл. 4

Таблица 4

Толщины (в микронах) растворенных слоев различных стекол в растворах гидроокисей

№ по пор.	Характеристика и состав стекла (в мол. %)	0,5 N растворы			0,02 N растворы			H_2O
		LiOH	NaOH	KOH	$Ca(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	$Ba(OH)_2$	
1	Кварцевое стекло	0,3	0,8	0,6	0,05	0,2	0,4	<0,0
2	Оптическое 50,8 $PbO\cdot0,6K_2O\cdot48,6\ SiO_2$	3,8	25,3	4,8	0,6	3,8	2,0	0,4
3	Опытное $17Na_2O\cdot13PbO\cdot70SiO_2$	1,4	2,8	2,2	0,05	1,1	1,7	0,5
4	Опытное $17K_2O\cdot13PbO\cdot70SiO_2$	1,8	2,5	2,3	0,2	1,7	2,6	0,[illegible]
5	Опытное $13Na_2O\cdot32BaO\cdot55SiO_2$	2,3	4,9	4,0	0,05	3,0	3,0	0,0
6	Оптическое бесщелочное бариево-боросиликатное стекло ТК10	4,8	7,1	6,9	0,2	3,0	2,2	0,3
7	Опытное $7Na_2O\cdot23B_2O_3\cdot70SiO_2$	11,6	104,0	24,0	3,3	18,7	8,3	3,0
8	Оптическое бесщелочное сурьмяно-боросиликатное стекло 02	3,4	17,2	7,5	1,1	2,8	3,9	5,0

Из табл. 4 видно, что за исключением едкого натра и гидроокиси строн ция, в случае ее действия на стекла № 2, 6, остальные гидроокиси распо лагаются по степени разрушающего действия на силикатные стекла в по следовательности, диктуемой их константами диссоциации и совпадающе с наблюдаемой при изучении других реакций: $KOH > LiOH > Ba(OH)_2 >$ $> Sr(OH)_2 > Ca(OH)_2$.

Особенно четко это правило выявляется в случае стеклообразно кварца, взаимодействие которого со щелочами не осложнено вторичным реакциями стекла с продуктами собственного разрушения. В указанны ряд можно поставить еще между гидроокисями лития и бария водны раствор аммиака, так как он, судя по данным, приведенным в табл. по эффективности воздействия на стеклообразные силикаты слабее едко кали более чем в два раза (гидроокись лития в этом смысле оказалась 1,5—2 раза слабее KOH во всех исследованных нами случаях). Во глав ряда гидроокисей необходимо поставить едкий натр, действующий на вс стекла сильнее любой гидроокиси. Это еще раз подтверждает, что натри вая аномалия имеет место для силикатных стекол любого состава. Н удается ее наблюдать, вероятно, только при изучении очень устойчивы стекол, величина разрушения которых соизмерима с чувствительность метода измерения.

Весьма своеобразно протекает разрушение стекол растворами гидр окисей щелочноземельных металлов. Здесь, наряду с разрушающим дей ствием гидроксильных ионов, происходит взаимодействие катиона гид роокиси с активированным кремнеземом стекла, что приводит к торможе нию дальнейшего разрушения. Не исключено также отложение слое кристаллов $Ca(OH)_2$, на что указывает Сазаки [13], установивший, чт при действии на кварцевое стекло $Ba(OH)_2$ или $Sr(OH)_2$ образуются соо ветствующие силикаты, а в растворе $Ca(OH)_2$ отлагаются кристалл $Ca(OH)_2$. Особенно сильное тормозящее действие оказывали ионы кальци

Так, раствор гидроокиси $Ca(OH)_2$ разрушал стекла № 3, 4, 6, 8 слабее, чем даже вытяжка их собственных продуктов разрушения. Эти факты, между прочим, заставляют считать неправильными выводы упомянутой работы Джонса [5]. Растворы всех остальных гидроокисей, в особенности щелочных металлов, действуют значительно сильнее воды. Нужно подчеркнуть тот факт, что вода при 90° растворяет со всех стекол, кроме кварцевого, слои вполне измеримой толщины. Выщелачивание же в чистом виде наблюдается, очевидно, при более низких температурах.

Трудно объяснимыми представляются результаты, полученные при действии на стекла № 2, 5, 6 и особенно № 7 гидроокиси стронция, показавшей явление, аналогичное натриевой аномалии. Если такое поведение стекол № 5 и 6 еще можно попытаться истолковать не как результат повышенного действия гидроокиси стронция, а как следствие ослабленного действия едкого барита на стекла, богатые барием, чему особенно благоприятствует образование на поверхности силикатов бария, то в случае стекла № 7 большая агрессивность гидроокиси стронция слишком ясно выражена и ее нельзя считать кажущейся. Объяснение этих особенностей требует еще дальнейших исследований. Однако мы полагаем, что раз более сильному действию гидроокиси стронция не свойственна универсальность, которая так характерна для натриевой аномалии, то эти два явления должны иметь разные причины.

Вернемся теперь к объяснению явления натриевой аномалии. Важным фактом для суждения о ее механизме следует считать более сильное разрушение в едком натре всех стекол, в том числе бесщелочных, и особенно кварцевого стекла. Это свидетельствует о том, что катионообменные процессы не играют определяющей роли в возникновении рассматриваемого явления. Тем самым отвергается третье из высказанных выше объяснений натриевой аномалии и остается только второе: присутствие ионов натрия облегчает процесс разрушения кремнекислородных радикалов стекла и пептизацию их гидроксильными ионами до образования ионов кремнекислородных кислот. Конечно, высказанное положение можно считать скорее описанием явления, чем его объяснением. Однако имеющиеся в нашем распоряжении данные не позволяют пока дать более точного объяснения. Так как натриевая аномалия имеет интерес не только для химиков, изучающих силикаты, но может привлечь также внимание лиц, занимающихся проблемой химической активности оснований,— можно ожидать, что она будет изучена более широко и со временем получит полное объяснение.

ВЫВОДЫ

1. Исследованные в настоящей работе гидроокиси располагаются в порядке уменьшения своего агрессивного действия на стекла в ряд: $KOH > LiOH > NH_4OH > Ba(OH)_2 > Sr(OH)_2 > Ca(OH)_2$.

2. Едкий натр разрушает силикатные стекла всех составов сильнее остальных гидроокисей. Это явление предложено назвать «натриевой аномалией». «Натриевая аномалия», вероятно, вызывается особенностями пептизации кремнекислоты гидроксильными ионами в присутствии ионов натрия.

3. Действие горячей 90° воды на малоустойчивые силикатные стекла в значительной мере является растворением, а не только выщелачиванием, причем толщины растворяющихся слоев стекол иногда соизмеримы с наблюдающимися при действии гидроокисей.

4. Растворы гидроокиси кальция разрушают стекла в большинстве случаев слабее воды из-за образования на поверхности силикатов кальция, устойчивых к действию щелочей.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
27.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Gimblett, C. Monc, Trans. Faraday Soc. 50, 965 (1954).
2. В. А. Пчелин, Измерение активности водородных ионов, Гизлегпром, М. 1955, стр. 9.
3. А. И. Шатенштейн, Теория кислот и оснований, Госхимиздат, М.— Л. 1949, стр. 53
4. А. И. Шатенштейн, там же, стр. 106.
5. F. Jones, Z. analyt. Chem., 43, 184 (1904).
6. D. Hubbard, G. Rynders, J. Res. Nat. Bur. Standards 39, 361 (1947)
7. В. С. Молчанов и Н. Е. Прихидько, Изв. АН СССР, Отд. хим. н 1958, 3.
8. В. С. Молчанов и Н. Е. Прихидько, Изв. АН СССР, Отд. хим. н 1957, 1151.
9. F. Feorster, Ber. 25, 2494 (1892).
10. М. А. Безбородов, Керамика и стекло 3, 289 (1927).
11. F. Friedrichs, Sprechsaal Keramik, Glas, Email 61, 713 (1928).
12. С. К. Дуброво и Ю. А. Шмидт, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1953, 597
13. B. Sasaki, Chem. Abstrs. 50, 3937 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 8

Л. Х. ФРЕЙДЛИН, А. А. БАЛАНДИН, Н. В. БОРУНОВА и А. Е. АГРОНОМОВ

О СВЯЗИ МЕЖДУ АКТИВНОСТЬЮ И СТАБИЛЬНОСТЬЮ НИКЕЛЬ-ГЛИНОЗЕМНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И МАКРОСТРУКТУРОЙ НОСИТЕЛЯ

Можно считать твердо установленными три особенно важные функции носителя катализатора. Носитель предохраняет катализатор от рекристаллизации, увеличивает активную поверхность катализатора и повышает селективность его действия. Поэтому большое значение приобретает изучение влияния характера макроструктуры носителя. Так как наиболее равномерное распределение закиси никеля на окиси алюминия достигается при их совместном осаждении, то исследователи чаще применяли в своей работе никельглиноземные катализаторы, приготовленные именно этим способом.

Влияние макроструктуры на активность никельглиноземных катализаторов с различным содержанием никеля, полученных методом совместного осаждения, изучалось в работе Агрономова и Мардашева [1]. В настоящей работе исследовалась связь между характером макроструктуры окиси алюминия и активностью и стабильностью никельглиноземных катализаторов, получаемых методом нанесения. Казалось бы для максимального увеличения активной поверхности катализатора нужно применять окись алюминия с возможно большей величиной удельной поверхности. Однако у таких носителей радиус пор обычно невелик, и эти поры могут быть не доступными как для наносимой закиси никеля, так и для реагирующих веществ. Наоборот, если применять широкопористую окись алюминия, то величина ее удельной поверхности может оказаться недостаточной и ее активность, вероятно, будет низка. Таким образом, возникает вопрос об оптимальной макроструктуре окиси алюминия.

Изучение этого вопроса тем более важно, что в ряде работ указывается на низкую активность никелевых катализаторов, приготовленных методом нанесения. Так, Шуйкин с сотрудниками [2] отмечает, что активность катализаторов, приготовленных нанесением никеля (2—4%) на березовый уголь, в реакции дегидрирования циклогексана невелика: степень превращения 30—40%. Стабильность таких катализаторов небольшая: через 2000 мин. активность их снижается в 3—4 раза. Однако эти катализаторы высокоактивны и стабильны в реакции гидрогенизации ароматических углеводородов. Новиков с сотр. [3] нашли, что никелевые катализаторы на активированном угле, полученные разложением формиата, обладают высокой и стабильной активностью в реакции гидрирования алкенов, цикленов и ароматических углеводородов. Они сравнительно мало активны в реакции дегидрирования гидроароматических углеводородов. Катализаторы, приготовленные нанесением формиата никеля на окись алюминия, также показали низкую дегидрирующую активность. В данной работе исследовалась активность четырех образцов никелевых катализаторов, приготовленных нанесением никеля на образцы окиси алюминия, обладавших различной макроструктурой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Никельглиноземные катализаторы были приготовлены на следующих четырех образцах окиси алюминия: образец № 1 — окись алюминия, приготовленная осаждением аммиаком из азотнокислого алюминия при 20°; образец № 2 — окись алюминия, полученная разложением азотнокислого алюминия при 500°; образец № 3 — окись алюминия в черенках, приготовленная из гидроокиси алюминия методом переосаждения; образец № 4 — продажная окись алюминия. Все образцы окиси алюминия прокаливались при 500° в течение 4 час. Окись алюминия пропитывалась раствором азотнокислого никеля 0,5 *М* концентрации упариванием при постоянном перемешивании, формовалась в зерна размером 6×4 *мм* и прокаливалась при температуре 400° в течение 4 час. до прекращения выделения окислов азота. Состав смеси окисей после разложения соответствовал 12,5% закиси никеля и 87,5% окиси алюминия. Восстановление проводилось электролитическим водородом при 350° в течение 10 час. Активность катализатора характеризовалась степенью дегидрирования циклогексана, определявшейся рефрактометрически [4]. Реакция дегидрирования проводилась прерывно по 8 час. в сутки при 300° и объемной скорости 0,3 час$^{-1}$. Состав выделяющихся газов определялся на аппарате ВТИ.

Таблица

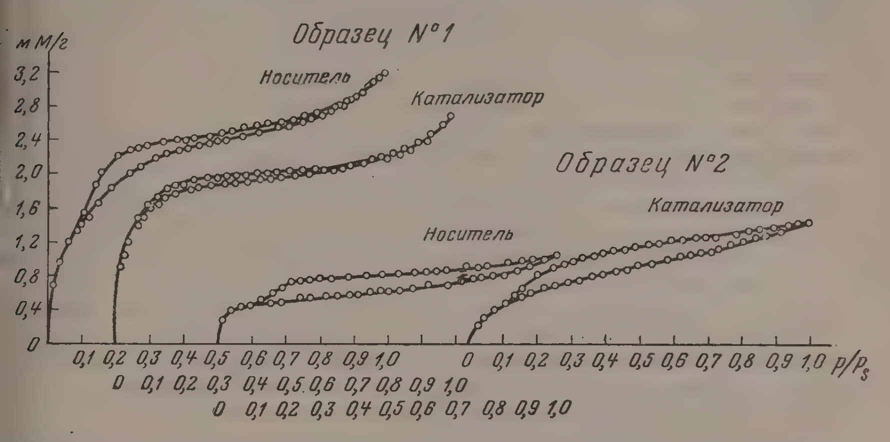
№ образца катализатора	Исследуемые образцы	Величина удельной поверхности в *м²/г*	Общее количество адсорбированного бензола в *мМ/г*	Максимум распределения объемов пор по радиусам в Å	Интервал размеров пор в Å	Степень дегидрирования циклогексана в %
1	Al_2O_3 получена осаждением аммиаком	440	3,20	13	10—18	—
	$Ni — Al_2O_3$	410	2,70	—	—	49,0
2	Al_2O_3 получена разложением нитрата	110	1,08	—	10—15	—
	$Ni — Al_2O_3$	160	1,46	—	10—15	60,0
3	Al_2O_3 получена переосаждением	280	5,00	40	20—120	—
	$Ni — Al_2O_3$	360	4,42	30	20—120	92,0
4	Al_2O_3 продажная	160	3,62	50 (размыт)	20—120	—
	$Ni — Al_2O_3$	170	3,30	50 (размыт)	20—120	83,2

Величина удельной поверхности измерялась на высоковакуумной установке с кварцевыми пружинными весами Мак-Бэна [5]. Были получены изотермы адсорбции паров бензола при 0°. Величина поверхности вычислялась по БЭТ [6], принимая, что молекула бензола занимает площадку 46,5 Å² [7]. Характеристика макроструктуры образцов окиси алюминия и полученных из них катализаторов * приведена в таблице и на фиг. 1 и 2.

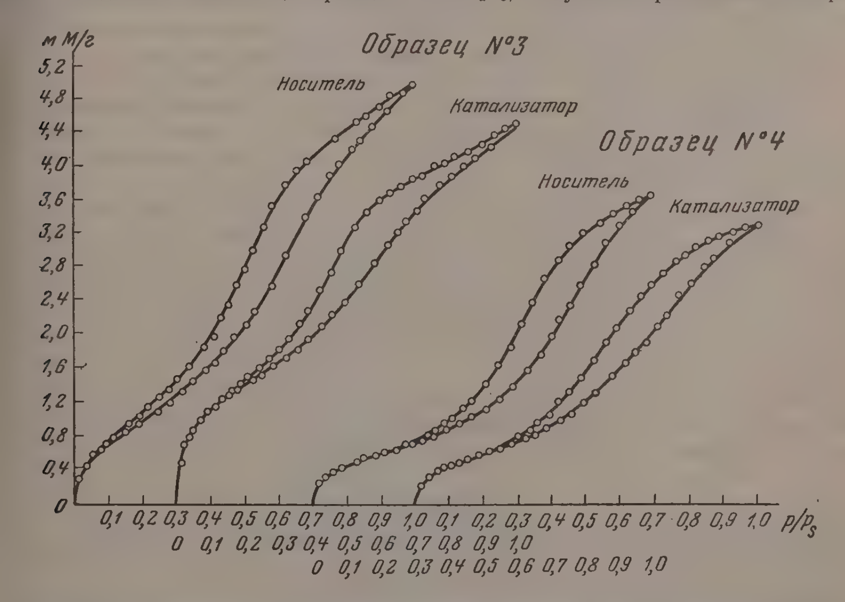
2. Из таблицы и фиг. 1 следует, что образец окиси алюминия № 1, полученный осаждением аммиаком из раствора азотнокислой соли, обладает

* Исследовалась макроструктура восстановленных катализаторов.

наиболее развитой поверхностью — 440 $м^2/г$, но имеет очень тонкие поры — от 10 до 18 Å с максимумом распределения объема пор по радиусам, равным 13 Å. При нанесении никеля на этот образец окиси алюминия поры закрываются никелем и внутренняя поверхность их становится не доступ-



Фиг. 1. Изотермы сорбции паров бензола на образцах окиси алюминия № 1 и 2 и на полученных на них никельглиноземных катализаторах: образец № 1 — Al_2O_3, полученная осаждением аммиаком; образец № 2 — Al_2O_3, полученная разложением нитрата



Фиг. 2. Изотерма сорбции паров бензола на образцах окиси алюминия № 3 и 4 и на полученных из них никельглиноземных катализаторах: образец № 3 — Al_2O_3, полученная переосаждением; образец № 4 — Al_2O_3, продажная

ной для молекул реагирующего вещества; этим же обусловлено некоторое уменьшение удельной поверхности после нанесения никеля. Несмотря на большую величину удельной поверхности, этот катализатор обладает наименьшей каталитической активностью: степень дегидрирования циклогексана составляет 49%. Недостаточно активным оказался и другой

катализатор № 2, имеющий тонкие поры размером 10—15 Å (таблиц фиг. 1).

Образец окиси алюминия № 3 обладает удельной поверхностью в 280 $м^2$/ Максимум распределения объемов пор по радиусам 40 Å. Как видно і таблицы и фиг. 2, образец № 3 является неоднороднопористым. После н. несения никеля на эту окись алюминия удельная поверхность образца во. росла от 280 до 360 $м^2/г$. По-видимому, никель, повторяя в основном рел еф поверхности носителя, имеет микрошероховатую структуру, в резул тате чего происходит некоторое увеличение удельной поверхности. Пр этом максимум распределения пор по радиусам смещается в сторону и уменьшения, вероятно, вследствие покрытия никелем внутренней поверх ности пор. Этот катализатор обладает наиболее высокой активностью степень дегидрирования циклогексана достигает 92%. Величина удельно поверхности образца окиси алюминия № 4 значительно ниже, но максиму распределения объемов пор по радиусам несколько больше, чем у образца № 3 Из таблицы видно, что и при значительно меньшей величине удельной по верхности этот катализатор обладает высокой каталитической активно стью; степень дегидрирования циклогексана составлят 83,0%.

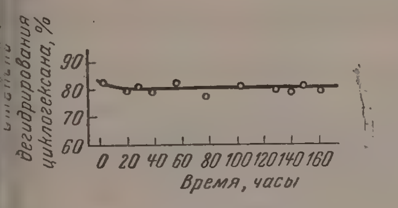
Из сопоставления результатов, полученных с катализаторами № 1 и № 2 приготовленными нанесением никеля на тонкопористые образцы окиси алюминия, следует, что оба они мало активны, хотя удельная поверхность носителя одного из них в 4 раза больше, чем другого: 440 и 110 $м^2/г$ соответственно. Сравнение результатов, полученных с катализаторами № 3 и № 4, приготовленными нанесением никеля на широкопористые образцы окиси алюминия, показывает, что они обладают высокой активностью в реакции дегидрирования циклогексана. Различия в их активности сравнительно невелики, хотя величина удельной поверхности носителя одного из них почти в два раза больше (280 $м^2/г$), чем у другого (160 $м^2/г$).

Таким образом, активность никельглиноземных катализаторов, приготовленных методом нанесения, определяется главным образом не величиной удельной поверхности, а характером пористости окиси алюминия, на которую нанесен никель.

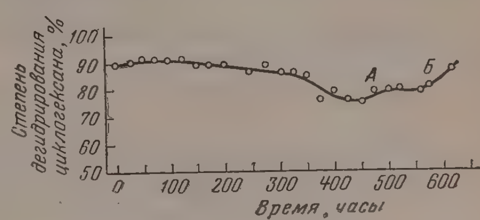
3. Важнейшей причиной дезактивирования никельглиноземных катализаторов в реакции дегидрирования является блокирование его активной поверхности углистым слоем. Влияние углистой пленки особенно сильно проявляется в тонкопористых катализаторах вследствие затрудненности отвода из них реагирующих компонентов. Естественно думать, что стабильность катализатора также связана с характером пористости носителя. Ранее было установлено, что на тонкопористом силикагеле парофазный гидролиз хлорбензола осложняется побочными реакциями и катализатор мало устойчив [8]. При промотировании силикагеля медью реакция гидролиза переносится из тонких пор в более широкие, где, по-видимому, и адсорбирована медь [9], поэтому побочные реакции отсутствуют и катализатор устойчив. По аналогии можно предположить, что на никельглиноземных катализаторах, приготовленных методом нанесения, реакция дегидрирования протекает преимущественно в более широких порах. Следует поэтому ожидать, что в таких катализаторах поры будут очень медленно зауглероживаться.

В данной работе изучалась стабильность двух катализаторов, приготовленных нанесением на широкопористые образцы окиси алюминия. На фиг. 3 приведена зависимость изменения степени дегидрирования циклогексана во времени на никельглиноземном катализаторе, в котором носителем служил образец окиси алюминия 4. На кривой видно, что в течение 160 час. работы активность катализатора сохранилась практически неизменной. Как было показано нами ранее, при обработке окиси алюминия парами воды под давлением, величина ее удельной поверхности резко снижается, а поры сильно расширяются [10]. В данной работе мы вос-

пользовались приготовленным таким образом широкопористым носителем. Примененный образец имел следующую структурную характеристику: удельная поверхность — 240 $м^2/г$, преобладающий радиус переходных пор — 45 Å. Как и ожидалось, катализатор, приготовленный нанесением на эту окись алюминия никеля в количестве 10%, оказался высокоактивным в реакции дегидрогенизации циклогексана: степень дегидрогенизации 89,2%. Далее исследовалась его устойчивость в реакции дегидрирования



Фиг. 3. Устойчивость никельглиноземного катализатора № 4 в реакции дегидрогенизации циклогексана



Фиг. 4. Устойчивость в реакции дегидрогенизации циклогексана никельглиноземного катализатора, приготовленного нанесением никеля на окись алюминия, образец № 3, предварительно обработанную парами воды под давлением: *А* — регенерация 1; *Б* — регенерация 2

в описанных выше условиях. Полученные результаты изображены на фиг. 4. Как видно из фиг. 4, степень дегидрогенизации циклогексана в первые 200 час. составляет 89—91%. После 330 час. работы активность несколько снизилась: степень дегидрогенизации — 85%, а после 450 час. работы активность составила 75,0%. Катализатор был подвергнут регенерации окислением в токе воздуха при 400° в течение 4 час. с последующим восстановлением при 350° в течение 12 час. Как видно из фиг. 4, активность катализатора повысилась, и степень дегидрогенизации циклогексана возросла до 80,0%. В дальнейшем его активность сохранялась на этом уровне еще в течение 100 час. Регенерация была повторена с более длительным окислением (10 час.) и восстановлением — 15 час. После повторной регенерации активность катализатора почти полностью восстановилась: степень дегидрогенизации циклогексана 87,0%. В процессе работы несколько раз проводился анализ выделившегося газа. Оказалось, что он представляет собой чистый водород, т. е. реакция действительно протекает без деструкции цикла.

Приведенные результаты показывают, что катализаторы, приготовленные нанесением никеля на широкопористые образцы окиси алюминия, обладают значительной устойчивостью в реакции дегидрирования циклогексана.

ВЫВОДЫ

1. Изучалась связь между активностью и стабильностью никельглиноземных катализаторов и характером макроструктуры окиси алюминия.

2. Для носителя высокоактивного никельглиноземного катализатора дегидрирования не требуется особенно развитой поверхности; его дегидрирующая активность определяется главным образом характером пористости носителя.

3. Катализаторы, приготовленные нанесением никеля на широкопористую окись алюминия, обладают высокой активностью и стабильностью, а нанесенные на тонкопористую окись алюминия значительно менее активны.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
5.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Агрономов и Ю. С. Мардашев, Вестн. Моск. ун-та, серия физ.-мат. и естеств. наук, № 3, 83 (1955).
2. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев и И. Д. Рождественская, Докл. АН СССР 72, 911 (1950).
3. С. С. Новиков, А. М. Рубинштейн, Н. И. Шуйкин и З. Я. Лапшина, Уч. зап. Моск. гос. ун-та, вып. 151, 255 (1951).
4. Н. Д. Зелинский и Г. С. Павлов, ЖРХО 58, 1309 (1926).
5. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, Н. В. Борунова и А. Е. Агрономов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 913.
6. S. Brunauer, P. Emmett, A. Teller, J. Amer. Chem. Soc. 60, 309 (1938); 62, 1723 (1940).
7. А. П. Карнаухов, А. В. Киселев и Е. В. Храпова, Докл. АН СССР 92, 361 (1953).
8. Л. Х. Фрейдлин, И. Е. Неймарк, Г. А. Фридман, Р. Ю. Шейнфайн и Ф. И. Хацет, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1950, 521.
9. Л. Х. Фрейдлин, И. Е. Неймарк, Г. А. Фридман и Р. Ю. Шейнфайн, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1951, 86.
10. И. Е. Неймарк, Л. Х. Фрейдлин, А. И. Растрененко, и Н. В. Борунова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 784.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 8

А. М. РУБИНШТЕЙН, В. М. АКИМОВ и Л. Д. КРЕТАЛОВА

СВОЙСТВА И СТРУКТУРА $NiO - Al_2O_3$-КАТАЛИЗАТОРОВ

СООБЩЕНИЕ 2. РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ И УСЛОВИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ

Исследование активности и избирательности действия в реакции разложения i-C_3H_7OH $NiO—Al_2O_3$-катализаторов, полученных совместным осаждением при конечном pH 8, описанное в работе [1], дало химические доказательства взаимодействия компонентов в твердых $NiO — Al_2O_3$-катализаторах и позволило высказать предположения о фазовом их составе. Эти выводы нуждались в прямой проверке физическими методами — в первую очередь при помощи рентгеновского структурного анализа. Подробное рентгенографическое исследование $NiO — Al_2O_3$-катализаторов казалось тем более целесообразным, что при первых же проведенных нами структурных определениях обнаружились весьма серьезные расхождения с данными и выводами, полученными для этой бинарной системы Миллиганом и Мертеном [2].

Эти авторы изучали осажденные совместно в различных условиях гели гидроокисей Ni и Al с рентгенографированием после высушивания на воздухе и прокаливания при 500, 700 и 1000° и установили, что в образцах с эквимолекулярным соотношением NiO и Al_2O_3 выше 700° образуется шпинель $NiAl_2O_4$, образующая твердые растворы как с NiO, так и с Al_2O_3. При более низкой температуре взаимное защитное действие гелей и окисей было настолько сильным, что в широкой области концентраций, например при 500°, от 20 до 50 мол. % Al_2O_3, образцы имели аморфную структуру; при меньшем содержании Al_2O_3 рентгенограммы давали дифракционную картину только NiO, при большем содержании Al_2O_3 — дифракционную картину только Al_2O_3. Мы же не обнаружили аморфных структур, и это позволило нам изучить как фазовый состав, так и кристаллографические характеристики фаз, содержащихся в катализаторах, т. е. сделать то, что оказалось невозможным в работе [2]. Представляло также интерес рентгенографически проверить вывод Миллигана и Ричардсона [3], сделанный на основании магнитных измерений, о том, что с увеличением содержания Al_2O_3 в изучаемых образцах размеры кристаллов NiO уменьшаются. Так как в работах [2, 3] структурные данные не сопоставлялись с данными по каталитической активности, одной из главных задач нашего исследования являлось заполнение этого пробела.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованные катализаторы приготовлены осаждением 10%-ным аммиаком смесей гидроокисей Al и Ni из смесей 10%-ных растворов их нитратов (в конце осаждения pH 8); остатки промыты, отфильтрованы, сформованы одинаковым образом, высушены при 110°, а затем отдельные порции смеси каждого состава прокалены при 400, 600, 750°, а некоторые также при 900°. Содержание NiO в готовых катализаторах определено

Относительные интенсивности линий на рентгенограммах и межплоскостные

Содержание NiO в мол. %	0 (чистая Al_2O_3)		4		9		14		20	
Температура прокаливания в °C	*I*	*d*	*I*	*d*	*I*	*d*	*I*	*d*	*I*	*d*
400			осл	2,89						
	сл	2,45	ср	2,40	ср	2,44	я	2,42	я	2,42
	срсл	1,97	ср	1,99	яср	1,99	я	2,00	я	2,00
			осл	1,75						
			осл	1,53	осл	1,53	осл	1,55	оосл	1,55
	ср	1,394	я	1,400	я	1,402	я	1,404	я	1,407
	оосл	1,251	оосл	1,251						
							оосл	1,224	осл	1,222
	оосл	1,141	сл	1,134	сл	1,134	осл	1,150	осл	1,154
			осл	1,025	осл	1,017	оосл	1,035	оосл	1,040
					осл	0,970	осл	0,990	оосл	0,990
600			оосл	2,86	осл	2,82	осл	2,92	осл	2,82
			ср	2,40	я	2,41	я	2,41	я	2,41
			осл	2,40	оосл	2,31				
			ср	1,98	я	1,99	я	2,00	я	2,00
			осл	1,53	осл	1,52	осл	1,54	осл	1,54
			я	1,399	я	1,400	я	1,402	я	1,406
					осл	1,221	оосл	1,217	оосл	1,217
			сл	1,135	осл	1,151	осл	1,148	осл	1,154
			осл	1,023			оосл	1,032	оосл	1,03
					осл	0,988	оосл	0,989	оосл	0,995
750			осл	2,83	осл	2,78	осл	2,82	сл	2,87
	срсл	2,42	ср	2,40	я	2,41	я	2,41	я	2,41
			осл	2,30						
	ср	1,98	ср	1,98	я	1,99	я	1,99	я	1,99
			оосл	1,74						
	срсл	1,56	осл	1,52	осл	1,53	сл	1,53	сл	1,54
	яср	1,390	я	1,396	я	1,397	я	1,401	я	1,404
	оосл	1,251								
			осл	1,222	осл	1,223	осл	1,217	осл	1,216
	оосл	1,142	сл	1,134	осл	1,144	осл	1,142	осл	1,151
			осл	1,021	осл	1,040	осл	1,028	оосл	1,034
					осл	0,988	осл	0,990	осл	0,990

Интенсивности (*I*): оя — очень яркая; я — яркая; яср — ярко-средняя; ср — средняя;

Таблица 1

...асстояния (в Å) в кристаллических фазах, содержащихся в катализаторах

31		40		51		59		100 (чистая NiO)		Фаза, индексы линий
I	*d*	*I*	*d*	*I*	*d*	*I*	*d*	*I*	*d*	
осл	2,82									γ-Al_2O_3 (022)
оя	2,43	яср	2,46							γ-Al_2C_3 (113)
				срсл	2,42	срсл	2,42	яср	2,42	NiO (111)
						ср	2,09	я	2,09	NiO (002)
я	2,01	яср	2,03	срсл	2,04					γ-Al_2O_3 (004)
										γ-Al_2O_3 (024)
				оосл	1,56					γ-Al_2O_3 (333)
								яср	1,478	NiO (022)
										γ-Al_2O_3 (044)
я	1,414	я	1,420	срсл	1,425	срсл	1,467	срсл	1,260	γ-Al_2O_3 (026)
				оосл	1,252	срсл	1,425			NiO (113)
										γ-Al_2O_3 (335)
осл	1,210	осл	1,218			оосл	1,252	сл	1,205	NiO (222)
										γ-Al_2O_3 (444)
осл	1,159	осл	1,162	оосл	1,170	оосл	1,158	сл	1,042	γ-Al_2O_3 (355)
										NiO (004)
										γ-Al_2O_3 (008)
осл	2,85									γ-Al_2O_3 (022)
я	2,44	яср	2,44			осл	2,44			γ-Al_2O_3 (113)
				срсл	2,42	срсл	2,41	яср	2,42	NiO (111)
										γ-Al_2O_3 (222)
						ср	2,10	оя	2,09	NiO (002)
я	2,03	яср	2,03	ср	2,04					γ-Al_2O_3 (004)
осл	1,56	сл	1,56	оосл	1,56	срсл	2,04			γ-Al_2O_3 (333)
						сл	1,471	яср	1,478	NiO (022)
я	1,412	я	1,419	срсл	1,425	сл	1,425			γ-Al_2O_3 (044)
				оосл	1,257	осл	1,257	срсл	1,260	NiO (113)
осл	1,217	осл	1,227							γ-Al_2O_3 (335)
								сл	1,205	NiO (222)
осл	1,160	осл	1,162	оосл	1,162					γ-Al_2O_3 (444)
								осл	1,042	γ-Al_2O_3 (355)
										NiO (004)
										γ-Al_2O_3 (008)
осл	2,85	осл	2,82							γ-Al_2O_3 (022)
я	2,44	яср	2,46	ср	2,45	ср	2,45			γ-Al_2O_3 (113)
				сл	2,41	оосл	2,42	яср	2,43	NiO (111)
										γ-Al_2O_3 (222)
				осл	2,08	ср	2,11	оя	2,09	NiO (002)
я	2,02	яср	2,03	ср	2,02	срсл	2,04			γ-Al_2O_3 (004)
						оосл	1,18			γ-Al_2O_3 (024)
сл	1,54	осл	1,55	оосл	1,54	оосл	1,54			γ-Al_2O_3 (333)
				осл	1,464	срсл	1,475	яср	1,475	NiO (022)
я	1,410	я	1,419	ср	1,421	ср	1,423			γ-Al_2O_3 (044)
				оосл	1,257	осл	1,257	срсл	1,257	γ-Al_2O_3 (026)
										NiO (113)
осл	1,218	осл	1,218	оосл	1,217					γ-Al_2O_3 (335)
						осл	1,202	сл	1,204	NiO (222)
осл	1,155	осл	1,155	оосл	1,162	осл	1,166			γ-Al_2O_3 (444)
осл	1,043							осл	1,044	γ-Al_2O_3 (355)
										NiO (004)
осл	1,002									γ-Al_2O_3 (008)

срсл — средне-слабая; сл — слабая; осл — очень слабая; оосл — очень, очень слабая

анализом (осаждение Ni диметилглиоксимом). Было установлено, чт катализаторы содержали ~ 4, 9, 14, 20, 31, 40, 51 и 59 мол. % NiO. Кром того, в таких же условиях, как указано выше, были получены несмешан ные Al_2O_3 и NiO, обозначавшие соответственно 0 и 100. Ниже, при рас смотрении полученных данных, образцы будут обозначаться цифрой указывающей содержание NiO в молярных процентах с индексом, соот ветствующим температуре прокаливания образца, например 40_{600} — ка тализатор с 40 мол. % NiO, прокаленный при 600°.

Рентгенограммы на пленке Агфа-Лауэфильм были получены в порош ковой камере, позволяющей фиксировать дифракционную картину в об ласти брэгговских углов, от 15 до 55°, при помощи фильтрованного (Ni фильтр) излучения меди при 35 kV и 14 mA с экспозициями от 18 до 2 час. Путем съемки стандарта (MgO, $a = 4{,}203$ Å) [4] было установлено что в зависимости от величины угла отражения эффективный радиус кас сеты меняется от 45,7 до 46,3 *мм*. Соответствующая поправка вводилас при нахождении угла θ: по графику зависимости коэффициента K от диа метра дифракционных колец L определялась его величина $\left(K = \frac{45}{\pi R_{эфф}}\right.$ и отсюда угол θ, равный произведению KL. Величины межплокостны расстояний (d), найденные из углов отражений, определены при тако способе с точностью от $\pm$ 0,02 Å для малых (15—16°) и до 0,002 Å дл больших (50—55°) углов. Интенсивность линии (I) на рентгенограмма оценивалась визуально по восьмибалльной шкале; при этом находилас относительная интенсивность линий каждой рентгенограммы в отдель ности (поэтому данные табл. 1 не могут служить для сравнения у одни и тех же линий на разных рентгенограммах).

Определение размеров кристаллов произведено по полученным на МФ- микрофотометрическим кривым рефлекса (044) шпинельной структуры рефлекса (022) NiO. Расчет производился по формуле Селякова-Шеррер $D = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}$ (где β —полуширина в радианах дифракционной линии) с ис пользованием стандарта для исключения геометрического эффекта [5, 6] Считая, что β были оценены с точностью 0,25 *мм*, точность наших опреде лений для кристаллов, величина которых лежит в пределах до 100—120 Å $\Delta D = \pm 5$ Å.

В табл. 1 приведены d и I, полученные по рентгенограммам катализа торов, прокаленных при 400, 600 и 750°, а также указаны фазы и индексы плоскостей, которым соответствуют данные отражения. В целях экономии места мы не приводим аналогичную таблицу для катализаторов, прока ленных при 900—1000°: данные, полученные для этих образцов, хорош совпадают с приведенными в табл. 1; следует только добавить, что и в этих образцах α-Al_2O_3 фазовым анализом не обнаружен. Фазы оцени вались: а) сопоставлением рентгенограмм с рентгенограммами γ-Al_2O (дефектная шпинельная структура) и NiO (тип NaCl) и б) по табличным величинам d и I для γ-Al_2O_3, NiO и $NiAl_2O_4$ [5]. Отметим что хотя в табл. 1 линии с d, близкими к 2,43; 2,01; 1,55 и 1,42 Å, отнесены к фазе γ-Al_2O_3 они могут с равным основанием быть отражениями $NiAl_2O_4$, так же как и γ-Al_2O_3, имеющей структуру шпинели, но менее дефектную, или ее твердого раствора в Al_2O_3. Линии NiO и Al_2O_3 на рентгенограммах разли чались по ширине: этот критерий был использован при отнесении линии с d=2,42 Å (51_{400}, 59_{400}, 51_{600}) к фазе NiO, хотя в этих случаях не было линий γ-Al_2O_3 с близкими к 2,42 Å величинами d.

Табл. 1 показывает, что при всех концентрациях NiO и при всех тем пературах прокаливания были получены кристаллические катализаторы В табл. 2 приведены найденные величины параметров a кристаллических решеток шпинельной структуры и NiO, рассчитанные для первой из них по отражению (044), а для второй — по (113), как: 1) достаточно интенсивным; 2) образованным сравнительно под большим углом отра

Таблица 2

Параметры решетки *a* в Å

Содержание NiO в мол. %	Температура прокаливания в °C 400	600	750	900
Шпинельная структура				
0	7,89	—	7,87	7,85*
4	7,92	7,91	7,90	7,87
9	7,93	7,92	7,91	7,91
14	7,95	7,93	7,93	—
20	7,96	7,95	7,95	7,95
31	8,00	7,99	7,98	7,98
40	8,03	8,03	8,03	7,99
51	8,06	8,06	8,04	8,03
59	8,06	8,06	8,05	8,05
NiO				
51	—	—	4,17	4,17
59	—	4,17	4,17	4,17
100	4,18	4,18	4,17	4,17*

* Этот образец прокален при 1000°.

Таблица 3

Линейные размеры кристаллов в Å

Содержание NiO в мол. %	Температура прокаливания в °C 400	600	750	900
Шпинельная структура				
	40	—	55	65*
4	55	65	70	100
9	55	55	85	95
14	60	65	85	—
20	50	55	65	110
31	45	50	65	120
40	65	70	85	120
51	—**	—**	90	190
59	—**	—**	110	220
NiO				
51	—	—	100	160
59	—	—	110	220
100	220	550	900	2500*

* Катализатор прокален при 1000°.
** Из-за слияния линий NiO и шпинельной структуры размеры кристаллов не определены.

жения, обеспечивающим большую точность определения, и главное 3) потому, что каждое из этих отражений не находится на рентгенограмме в такой близости от других, чтобы это мешало измерениям, или не совпадает с отражением второй фазы. Величины *a* определены для шпинельной структуры с точностью $\pm$ 0,02 Å, для NiO — с точностью $\pm$ 0,01 Å. Найденные величины линейных размеров кристаллов обеих фаз приведены в табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Первое, что следует отметить при рассмотрении полученных данных,— отсутствие среди исследованных катализаторов аморфных. Это не опровергает данные, изложенные в начале нашей статьи, и выводы, сделанные Миллиганом и Мертеном [2], а дополняет их. Действительно, условия приготовления осадков в наших работах были явно различными, что позволяет оценить влияние на состояние катализатора двух факторов — генетического (условия осаждения) и концентрационного (соотношение компонентов, «взаимная защита»). Наши данные, в том числе полученные с катализаторами, содержащими 51 и 59 мол. % NiO, т. е. с такими, которые соответствуют зоне аморфных структур, в работе [2] показали, что условия осаждения оказывают большее влияние на состояние катализатора, чем соотношение его компонентов, т. е. что генетические условия представляют более мощный фактор, чем «взаимное защитное действие».

Второй важный результат рентгеноструктурных измерений, сделанных в настоящей работе,— доказательство того (табл. 1 и 2), что в катализаторах, содержащих менее 50 мол. % NiO, прокаленных при всех температурах опытов, NiO в виде отдельной фазы не содержится, и с рентгенографической точки зрения они представляют однофазные системы. Это хорошо согласуется с данными по избирательности действия [1]: все эти катализаторы, за исключением 40_{400}, 40_{600} и 40_{750} (на которых происходила в слабой степени дегидрогенизация), только дегидратировали i-C_3H_7OH.

Катализаторы с NiO более 50 мол.% содержат закись никеля в виде кристаллической фазы, появление которой сопровождается изменением избирательности действия [1].

Данные, весьма важные для суждения о природе единственной фазы, составляющей катализаторы с NiO менее 50 мол.%, дает табл. 2, они показывают, что a шпинельной структуры с увеличением содержания NiO растет приблизительно линейно от 7,89 Å $Al_2O_{3\,400}$, 7,87 Å $Al_2O_{3\,600}$ и 7,85 для $Al_2O_{3\,750}$ до 8,05, 8,06 Å для катализатора с 51 мол.% NiO, и с дальнейшим ростом концентрации NiO до 59 мол.% не изменяется. Таким образом, предел увеличения a достигается при эквимолекулярном соотношении компонентов. Но известно, что a γ-Al_2O_3 = = 7,85—7,89 Å [7], а a $NiAl_2O_4$ = 8,05 Å [8].

Таким образом, наблюдаемое линейное изменение a с увеличением концентрации NiO показывает, что однофазные катализаторы образуются в результате внедрения NiO в дефектную шпинельную решетку γ-Al_2O_3, дающего без изменения типа решетки твердые растворы, по существу представляющие твердые растворы шпинели $NiAl_2O_4$ в избыточной γ-Al_2O_3. Как уже указывалось в предыдущей статье [1], образование шпинели при термической обработке смесей гидроокисей является результатом межмолекулярной дегидратации $Ni(OH)_2$ и AlOOH или $Al(OH)_3$: полученные данные показывают, что этот процесс легко идет уже при 400°.

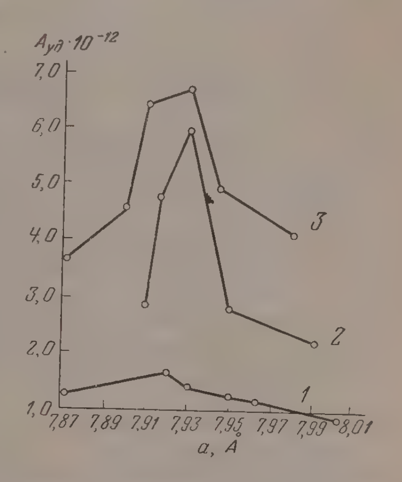
Появление второй фазы — свободной NiO — соответствует завершению образования шпинели $NiAl_2O_4$. Уже сам факт появления этой фазы при неискаженном параметре решетки шпинели (табл. 2, 51_{400}, 51_{600}, 59_{400}, 59_{600}) ставит под сомнение утверждение [2] о растворимости NiO в $NiAl_2O_4$: если даже считать, что для растворения 7-часовое прокаливание не достаточно при 400, 600°, то при 750°, а тем более при 900°, оно должно было бы быть достаточным. Таким образом, если NiO и растворяется в $NiAl_2O_4$, то в ограниченной степени или очень медленно.

Полученная нами характеристика изменений дисперсности в системе NiO — Al_2O_3 в общем совпадает с найденной в работе [3] магнетохимическим путем. Линейные размеры кристаллов с увеличением содержания NiO растут, как это видно из табл. 3. Однако этот рост нелинейный. В области содержания NiO от 5 до 15 мол.% наблюдается некоторый максимум. Именно этой области концентрации NiO соответствует максимальная удельная активность [1]. Мы отмечаем совпадение экстремальной области в соотношении состав — размер кристаллов с максимумом активности по составу и полагаем, что это наблюдение согласуется с общими соображениями, высказанными [9, 10] о влиянии дисперсности на активность: максимальной активности соответствуют не наиболее мелкие кристаллы.

До сих пор мы обсуждали влияние состава катализаторов на структуру. Следует еще рассмотреть влияние на нее термической обработки. Естественно, что чем выше температура прокаливания, тем больше размеры кристаллов (табл. 3), так как скорость спекания увеличивается с повышением температуры, На то, что спекание сопровождается упорядочением кристаллической решетки, указывает некоторое уменьшение величины d (табл. 1), а также уменьшение a у катализаторов с 4—31 мол.% NiO при повышении температуры прокаливания.

В связи с этими наблюдениями представляет интерес рассмотреть, каково влияние изменений a на активность катализаторов с содержанием NiO<50%, однофазный характер которых доказан выше. В работе [1] показано, что оптимальный состав, отвечающий максимальной активности в реакции дегидратации — содержание 5—15 мол.% NiO в катализаторе: удельная активность $A_{уд}$ при этом выражена числом молекул, реагирующих на 1 $м^2$ площади поверхности в 1 сек. Поскольку этот оптимум $A_{уд}^*$ сохраняется при всех температурах каталитических опытов в ин-

тервале 230—290°, мы представили на фигуре в качестве типичной в нашей работе картины соотношение a — $A_{уд}$ для опытов, проведенных при 245°; для большей наглядности по ординате дан несколько больший масштаб. График показывает, что катализаторы с 4—15 мол.% NiO (a=7,91—7,93 Å) более активны, чем чистая Al_2O_3, и что изменение величины a сильно сказывается на активности. Для дегидратации i-C_3H_7OH оптимуму по составу соответствует оптимум a. Поскольку обсуждаемые катализаторы однофазны и, следовательно, природа их активности одна и та же, полученные результаты в достаточно яркой форме показывают влияние геометрического фактора: наиболее благоприятные для расположения дегидратируемой молекулы спирта (группой CHOH — CH_3) на поверхности катализатора межатомные расстояния в решетке катализатора достигаются при a = 7,90—7,95 Å. Разумеется, помимо влияния чисто геометрического фактора здесь может играть большую роль изменение электронного состояния катализатора в результате изменения концентрации NiO, однако мы этот фактор не изучали и не имеем возможности оценить величины его влияния. Что же касается изменения a с составом и соответствующих изменений активности, то они очевидны и хорошо укладываются в представления, развиваемые мультиплетной теорией катализа [11]; они согласуются также с ранее сделанными в работах [12, 13] выводами и схемами влияния a на активность. Важное отличие в обосновании заключения о зависимости $A_{уд}$ от a, сделанного в настоящей работе, от обоснования, данного в работах [12, 13], состоит в том, что в настоящей работе исключено влияние на активность величины поверхности, поскольку $A_{уд}$ характеризует активность 1 $м^2$ поверхности.



Влияние изменения межатомных расстояний в решетке шпинельной структуры на дегидратирующую удельную активность NiO—Al_2O_3-катализаторов (с NiO≤50 мол.%) при 245°. Температуры прокаливания катализаторов: 1 — 400°, 2 — 600°, 3 —750°; a — параметр решетки шпинельной структуры

В заключение можно констатировать полное совпадение выводов, вытекающих из химической и рентгеноструктурной характеристики NiO — Al_2O_3-катализаторов, в настоящем исследовании и в работе [1].

ВЫВОДЫ

Рентгенографически исследованы совместно осажденные (pH 8) NiO — Al_2O_3-катализаторы, содержавшие от 0 до 100 мол. % NiO, и структурные изменения в них, происходящие при различной термической обработке в интервале температур 400—900°.

1. Все катализаторы, полученные в указанных условиях, имеют кристаллическую структуру, в отличие от катализаторов, описанных в работе [2]. Таким образом, показано, что условия приготовления влияют на структуру катализаторов в большей степени, чем количественное соотношение компонентов.

2. Катализаторы, содержащие менее 50 мол.% NiO, однофазны и свободной NiO не содержат. Измерением параметра кристаллической решетки и его изменений с концентрацией NiO установлено, что эти однофазные катализаторы состоят из раствора шпинели $NiAl_2O_4$ в избыточной γ-Al_2O_3.

3. Данные фазового и структурного анализа сопоставлены с каталитическими свойствами $NiO - Al_2O_3$ [1]: показано, что имеются оптимальные для дегидратации параметры шпинельной решетки в области 7,90—7,95 Å.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
8.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Рубинштейн, А. А. Слинкин и Н. А. Прибыткова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1958**, 814.
2. W. O. Milligan, L. Merten, J. Phys. Chem. **50**, 465 (1946).
3. W. O. Milligan, J. T. Richardson, J. Phys. Chem. **59**, 9 (1955).
4. Г. Б. Бокий, Введение в кристаллохимию, Изд. МГУ, М., 1954, стр. 351.
5. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, ГТТИ, М., 1952, стр. 423 и таблицы.
6. Г. С. Жданов, Заводск. лаборатория 9, 566 (1940); В. П. Котов, там же **10**, 503 (1941).
7. H. König, Naturwissenschaften **35**, 92 (1948).
8. Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6 Aufl., Bd. I, 4 Th., 147.
9. А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР, Отд. мат.-ест. н. **1938**, 815; Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1940**, 135, 144. Успехи химии **21**, 1287 (1952).
10. А. М. Рубинштейн и В. А. Вассерберг, Докл. АН СССР **79**, 263 (1951); А. М. Рубинштейн, В. А. Вассерберг и Н. А. Прибыткова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1952**, 323.
11. А. А. Баландин, Уч. зап. МГУ, вып. 175, 97 (1956).
12. А. М. Рубинштейн и Н. А. Прибыткова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1945**, 509.
13. А. М. Рубинштейн и С. Г. Куликов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1950**, 84.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 8

Э. М. БРАЙНИНА, Р. Х. ФРЕЙДЛИНА и А. Н. НЕСМЕЯНОВ

РЕАКЦИЯ, ОБРАТНАЯ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЮ, В РЯДУ КЛЕШНЕОБРАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ

В предыдущем сообщении [1] нами был описан ряд обменных реакций клешнеобразных соединений циркония. При обменном разложении тетраацетилацетоната циркония с бензоилацетоном, ацетоуксусным эфиром и салициловым альдегидом сохраняется восьмикоординационное число для циркония. Было найдено также, что обменные реакции имеют место и в том случае, когда они сопровождаются изменением координационного числа циркония. Такими являются переходы от тетраацетилацетоната циркония и тетрабензоилацетоната циркония к соответствующим монохлорпроизводным под действием хлористого ацетила, а также переходы от тетраацетилацетоната циркония к алкилортоцирконатам под действием спиртов.

В настоящей статье мы описываем другие реакции этого типа. Наиболее интересной из них является реакция, обратная диспропорционированию, осуществленная на примерах взаимодействия тетраацетилацетоната циркония с динитратом диацетилацетоната циркония и тетрабензоилацетоната циркония с динитратом дибензоилацетоната циркония. Реакции прошли по схеме:

$$\left(R\langle{}^{O}_{O}\rangle\right)_4 Zr + \left(R\langle{}^{O}_{O}\rangle\right)_2 Zr(NO_3)_2 \rightarrow 2\left(R\langle{}^{O}_{O}\rangle\right)_3 ZrNO_3,$$

где $R\langle{}^{O}_{O}\rangle$ — остаток ацетилацетона или бензоилацетона. Аналогичные реакции, обратные диспропорционированию, описаны нами [2, 3] для эфиров ортотитановой кислоты и галоидалкоксититанов и английскими химиками [4] — для алкилортоцирконатов и галоидалкоксицирконпев. В ряду клешнеобразных соединений такие реакции неизвестны.

Для доказательства строения нитраты триацетилацетоната циркония и трибензоилацетоната циркония были получены при взаимодействии цирконилнитрата с соответствующими β-дикетонами в присутствии бикарбоната натрия по схеме:

$$ZrO(NO_3)_2 2H_2O + 3R\langle{}^{O}_{OH} + NaHCO_3 \rightarrow \left(R\langle{}^{O}_{O}\rangle\right)_3 ZrNO_3 + NaNO_3 + 4H_2O + CO_2.$$

Выбор динитратов клешнеобразных соединений циркония для изучения вышеупомянутых реакций связан с тем, что получение соответствующих дихлоридов представляет определенные трудности из-за их неустойчивости к повышенной температуре и влаге воздуха. Так, например, по утверждению авторов [5,6], дихлорид диацетилацетоната циркония и дихлорид дибензоилацетоната циркония можно получить взаимодействием β-дикетонов с $ZrCl_4$ только в среде сухого серного эфира, тщательно избегая перегрева; замена эфира на бензол или хлороформ приводит всегда к полу-

чению соответствующих монохлоридов. Кроме того, так же как и четыреххлористый цирконий, дихлориды трудно очищаются.

Мы нашли, что динитраты диацетилацетоната циркония и дибензоилацетоната циркония могут быть получены при взаимодействии цирконилнитрата $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ с β-дикетонами в среде бензола или хлороформа и легко очищаются перекристаллизацией из различных органических растворителей. На примере реакции между динитратом диацетилацетоната циркония и бензоилацетоном показана возможность получения новых динитратов этого типа обменной реакцией с β-дикетонами.

Полученные моно- и динитраты клешнеобразных соединений циркония представляют собой бесцветные кристаллические соединения, растворимые в бензоле, диоксане, хлороформе и толуоле; при этом были выделены прочные соединения состава: $[(C_5H_7O_2)_2Zr(NO_3)_2]_2C_6H_6$; $[(C_{10}H_9O_2)_3ZrNO_3]_2C_6H_6$; $[(C_{10}H_9O_2)_3ZrNO_3]_2 \cdot C_4H_8O_2$. Нитраты образуют также двойные соединения с хлороформом, ближе не исследованные. Хотя изученные нитраты были получены из цирконилнитрата, содержащего две молекулы кристаллизационной воды, они не устойчивы к действию влаги. Так, при попытке перекристаллизовать динитрат диацетилацетоната циркония из воды при нагревании не выше, чем до 50°, был получен продукт гидролиза, в котором сохранилась лишь третья часть всех ацетилацетонатных групп исходного соединения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Динитрат диацетилацетоната циркония $(C_5H_7O_2)_2Zr(NO_3)_2$

26,7 *г* (0,1 *мол*) цирконилнитрата $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ залиты 250 *мл* сухого бензола, сюда добавлены 20 *г* (0,2 *мол*) ацетилацетона. Реакционную смесь нагревали 2 часа. После фильтрации и отгонки растворителя при уменьшенном давлении остаток был перекристаллизован из бензола; получено 16,9 *г* вещества (41% от теорет.); т. пл.* 146—147,5°

Найдено %: C 34,85; 34,97; H 3,74; 3,72; Zr 20,25; 20,52; N 6,16; 5,98
$[(C_5H_7O_2)_2Zr(NO_3)_2]_2C_6H_6$. Вычислено %: C 34,49; H 3,78; Zr 20,17; N 6,19

Продукт был нагрет в течение 5 час. при 1 *мм* и 50—60° и анализирован; т. пл. 146—148°

Найдено %: C 29,35; 29,14; H 3,50; 3,74; Zr 21,95; 22,61
$(C_5H_7O_2)_2Zr(NO_3)_2$. Вычислено %: C 29,03; H 3,41; Zr 22,07

Динитрат дибензоилацетоната циркония $(C_{10}H_9O_2)_2Zr(NO_3)_2$

13,3 *г* (0,05 *мол*) цирконилнитрата и 16,2 *г* (0,1 *мол*) бензоилацетона нагревали в среде сухого хлороформа (100 *мл*) в течение 3,5 час. Раствор отделен от осадка, после отгонки растворителя от прозрачного фильтрата остаток был перекристаллизован из хлороформа. Получены светлые кристаллы 12,2 *г* (45% от теорет.). Продукт плавится при 185—186°

Найдено %: C 44,70; 44,50; H 3,62; 3,57; Zr 17,34; 17,16
$(C_{10}H_9O_2)_2Zr(NO_3)_2$. Вычислено %: C 44,66 H 3,37; Zr 16,98

* При нагревании в запаянных капиллярах пробы динитрата диацетилацетоната циркония, как и веществ, описываемых далее, наблюдается постепенное изменение пробы в широком интервале; приведенные нами температуры плавления показывают температуру, при которой проба превращается в прозрачную жидкость.

Взаимодействие динитрата диацетилацетоната циркония и бензоилацетона

4,5 *г* (0,01 *мол*) динитрата диацетилацетоната циркония состава: $[(C_5H_7O_2)_2Zr(NO_2)_2]_2C_6H_6$ прибавлены к расплаву 3,2 *г* (0,02 *мол*) бензоилацетона. Смесь нагревали при 100° в течение 2 час., образовавшийся ацетилацетон отогнан в вакууме; к реакционной смеси добавлен бензол и отгонка продолжена до полного освобождения от ацетилацетона и растворителя. Выход динитрата дибензоилацетоната циркония количественный. После перекристаллизации из бензола и нагревании в течение 4,5 час. при 2 *мм* и 50—60° для освобождения от связанного бензола вещество плавилось при 185—186°

Найдено %: C 44,44; 44,58; H 3,31; 3,49; Zr 17,08; 17,40

Нитрат триацетилацетоната циркония $(C_5H_7O_2)_3ZrNO_3$

Получение из цирконилнитрата. 2,67 *г* (0,01 *мол*) цирконилнитрата $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, 3,0 *г* (0,03 *мол*) ацетилацетона и 0,84 *г* (0,01 *мол*) бикарбоната натрия в среде бензола (15 *мл*) были нагреты в течение 14 час. при 80—90° до полного прекращения выделения пузырьков CO_2. Реакционная смесь отфильтрована, и от фильтрата отогнан растворитель. Твердый остаток перекристаллизован из бензола, при этом получено 1,07 *г* вещества (22% от теорет.). Продукт плавится при 145—147°

Найдено %:	C 39,92; 39,71;	H 4,97; 4,54;	Zr 20,13; 20,72;	N 3,14, 3,17
$(C_5H_7O_2)_3ZrNO_3$. Вычислено %:	C 39,97;	H 4,69;	Zr 20,26;	N 3,10

Получение из динитрата диацетилацетоната циркония. 4,13 *г* (0,01 *мол*) динитрата ацетилацетоната циркония, 1,0 *г* (0,01 *мол*) ацетилацетона и 0,84 *г* (0,01 *мол*) бикарбоната натрия в среде бензола (30 *мл*) нагревали 4 часа при 70—80° до прекращения выделения пузырьков CO_2. От прозрачного фильтрата отогнан растворитель; вес сырого продукта 3,83 *г* (85% от теорет.) После перекристаллизации из бензола продукт плавится при 145—149°

Найдено %: C 39,80; 39,86; H 4,63; 4,59; Zr 20,69; 20,41

Взаимодействие тетраацетилацетоната циркония и динитрата диацетилацетоната циркония

К 2,43 *г* (0,02 *мол*) тетраацетилацетоната циркония, растворенного в 4 *мл* бензола, добавлен бензольный раствор 2,06 *г* (0,02 *мол*) динитрата диацетилацетоната циркония. Реакционную смесь нагревали 3 часа. Растворитель отогнан в вакууме, остаток перекристаллизован из бензола. Получено 1,93 *г* вещества (43% от теорет.). После двукратной перекристаллизации из бензола продукт плавится при 145—147° и по анализу соответствует нитрату триацетилацетоната циркония

Найдено %: C 39,82; 39,78; H 4,68; 4,69; Zr 20,69; 20,71; N 3,29; 3,17

Нитрат трибензоилацетоната циркония $(C_{10}H_9O_2)_3ZrNO_3$

Получение из цирконилнитрата. 2,67 *г* (0,01 *мол*) цирконилнитрата, 4,86 *г* (0,03 *мол*) бензоилацетона и 0,84 *г* (0,01 *мол*) бикарбоната натрия залиты 25 *мл* хлороформа. Реакционную смесь нагревали в течение 20 час. при 60—70°, пока полностью не прекратилось выделение пузырьков CO_2. От прозрачного фильтрата отогнан растворитель. Остаток перекристаллизован из хлороформа, получено 1,9 *г* вещества (30% от теорет.). Образец перекристаллизовали из хлороформа и

нагревали в течение 11 час. при 50—60° и 1 : 10^{-4} *мм*, после чего вещест· содержало следы хлора (проба по Бельштейну)

Найдено %: C 56,55; 56,37; H 4,61; 4,24; Zr 14,31; 14,31,
$(C_{10}H_9O_2)_3ZrNO_3$. Вычислено %: C 56,60; H 4,47; Zr 14,34

Часть продукта перекристаллизована из бензола; т. пл. 133—135

Найдено %: 58,85; 58,96; H 4,47; 4,56; Zr 13,13; 13,42
$[(C_{10}H_9O_2)_3ZrNO_3]_2C_6H_6$. Вычислено %: C 58,63; H 4,47; Zr 13,50

После многочасового нагревания в вакууме продукт не изменился.

Взаимодействие тетрабензоилацетоната циркония и динитрата дибензоилацетоната циркония

1,0 *г* (0,0013 *мол*) тетрабензоилацетоната циркония, 0,73 *г* (0,0013 *мо.* динитрата дибензоилацетоната циркония, 10 *мл* бензола нагревал 6,5 час. при 85—90°, после чего при пониженном давлении был отогна растворитель. Остаток перекристаллизован из бензола, получено 1,05 вещества (55% от теорет.), т. пл. 132°. Продукт по составу отвечает мс нонитрату трибензоилацетоната циркония, связанному с бензоло $[(C_{10}H_9O_2)_3ZrNO_3]_2C_6H_6$. Часть продукта была перекристаллизована и диоксана; плавится при 125—126°

Найдено %: C 56,51; 56,42; H 4,74; 4.59; Zr 13,54; 13,59
$[(C_{10}H_9O_2)_3ZrNO_3]_2C_4H_8O_2$. Вычислено %: C 56,47; H 4,59; Zr 13,41

Другая часть продукта перекристаллизована из толуола, плавитс при 152—153,5°

Найдено %: C 56,28; 56,28; H 4,24; 4,34; Zr 14,44; 14,44; N 2,1
$(C_{10}H_9O_2)_3ZrNO_3$. Вычислено %: C 56,60; H 4,47; Zr 14,34, N 2,2

ВЫВОДЫ

1. Взаимодействием β-дикетонов с цирконилнитратом получены ди нитрат диацетилацетоната циркония и динитрат дибензоилацетоната цир кония.

2. Реакцией β-дикетонов с цирконилнитратом в присутствии бикарбо ната натрия получены нитраты триацетилацетоната циркония и трибен зоилацетоната циркония.

3. Реакция, обратная диспропорционированию, применима к клешне образным соединениям циркония. При взаимодействии тетраацетилаце тоната циркония и тетрабензоилацетоната циркония с соответствующим динитратами получены мононитраты триацетилацетоната циркония и три бензоилацетоната циркония.

4. Вышеупомянутые моно- и динитраты дают двойные соединения бензолом и диоксаном.

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 15.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Х. Фрейдлина, Э. М. Брайнина и А. Н. Несмеянов, Изв АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 36.
2. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Э. М. Брайнина, Изв АН СССР, Отд. хим. н. 1954, 987.
3. А. Н. Несмеянов, Э. М. Брайнина и Р. Х. Фрейдлина, Изв АН СССР, Отд. хим. н. 1955, 838.
4. D. C. Bradley, F. M. Halim, R. C. Mehrotra, W. Wardlaw J. Chem. Soc. 1952, 4609.
5. G. Yantsch, J. prakt. Chem. 115, 7 (1927).
6. W. Dilthey, J. prakt. Chem. 111, 147 (1925).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 8

К. А. АНДРИАНОВ и Л. М. ВОЛКОВА

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЖИДКИХ 1-*n*-ГЕКСАМЕТИЛ-(ПОЛИФЕНИЛАМИНОМЕТИЛМЕТИЛ)СИЛОКСАНОВ

В литературе описаны жидкие полиорганосилоксаны, содержащие как одинаковые, так и разные органические радикалы у атомов кремния. Наиболее подробно изучены жидкие полидиметилсилоксаны как циклического строения, так и линейного с концевыми триметилсилильными группами. О кремнеорганических жидких полимерах с полярными группами в органическом радикале в литературе имеется мало данных. В работе Спайера [1] описаны жидкие полимеры, содержащие хлор в метильной группе как в цепи молекулы, так и у концевых атомов кремния.

Андрианов и Одинец [2] получили кремнеорганические жидкие полимеры различной степени полимеризации, содержащие 1, 2 и 3 атома хлора в фенильном радикале и с концевыми триметилсилоксигруппами. Зоммер [3, 4] получил кремнеорганические жидкие полимеры, содержащие диметилсилоксановые звенья цепи и концевые эфирные группы. Из жидких органосилоксанов, имеющих в органическом радикале азот, синтезированы только бис-аминометилтетраметилдисилоксан [5] и аминометилгептаметилциклотетрасилоксан [6].

Синтез жидких полиорганосилоксанов, содержащих аминный азот в органическом радикале у атома кремния, представляет не только теоретический интерес, так как позволяет изучить влияние аминного азота на свойства жидких полимеров, но может привести к получению полимерных жидкостей с ценными техническими свойствами. В данной работе описаны кремнеорганические жидкие полимеры, содержащие азот в радикале в цепи и с концевыми триметилсилоксигруппами. Синтез этих полимеров был осуществлен реакцией согидролиза триметилэтоксисилана с различными замещенными в аминогруппе аминометилметилдиэтоксисиланами по такой реакции:

$$2n\,(CH_3)_3\,SiOC_2H_5 + nCH_3\,(XCH_2)\,Si\,(OC_2H_5)_2 + 4nH_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow (CH_3)_3\,SiO\,[\underset{\substack{|\\ CH_2X}}{\overset{\substack{CH_3\\ |}}{Si}} - O]_n\,Si\,(CH_3)_3 + 4nC_2H_5OH,$$

где

$$X = C_6H_5NH;\; ClC_6H_4NH;\; C_2H_5C_6H_5N;\; (C_2H_5)_2\,N.$$

Полимеры были получены со степенью полимеризации, равной 1, 2, 3.

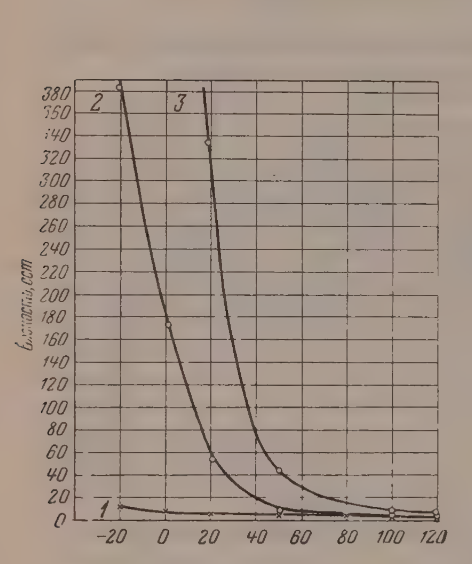
При гидролизе *о*-хлорфениламинометилдиметилэтоксисилана получен бис-*о*-хлорфениламинометилтетраметилдисилоксан

$$ClC_6H_4NHCH_2\,(CH_3)_2\,SiOC_2H_5 + H_2O \rightarrow [ClC_6H_4NHCH_2Si\,(CH_3)_2]_2O + 2C_2H_5OH.$$

Было изучено также замещение хлора в 1,3-гексаметил-2-хлорметил-2-метилтрисилоксане на фениламиногруппу по реакции

$$(CH_3)_3\,SiO - \underset{\substack{|\\ CH_3}}{\overset{\substack{CH_2Cl\\ |}}{Si}} - OSi\,(CH_3)_3 + 2C_6H_5NH_2 \rightarrow (CH_3)_3\,SiO\underset{\substack{|\\ CH_3}}{\overset{\substack{CH_2NHC_6H_5\\ |}}{Si}} - O - Si\,(CH_3)_3 + C_6H_5NH_2\cdot HCl.$$

При изучении этой реакции было установлено, что замещение галоида в хлорметильной группе у 1,3-гексаметил-2-метил-2-хлорметилтрисилоксана проходит труднее, чем при взаимодействии анилина с хлорметилметилдиэтоксисиланом. При взаимодействии 1,4-гексаметил-2,3-ди-(хлорметил)-2,3-диметилтетрасилоксана с анилином реакция идет еще труд-



Фиг. 1. Зависимость вязкости от температуры для

$$(CH_3)_3SiO[\underset{CH_3}{\overset{CH_2NHC_6H_5}{Si}} - O]_n Si(CH_3)_3: \quad 1 - n = 1; \quad 2 - n = 2; \quad 3 - n = 3$$

Фиг. 2. Зависимость вязкости от температуры для

$$(CH_3)_3SiO[\underset{CH_3}{\overset{CH_2NC_2H_5C_6H_5}{Si}} - O]_n Si(CH_3)_3: \quad 1 - n = 1; \quad 2 - n = 2; \quad 3 - n = 3$$

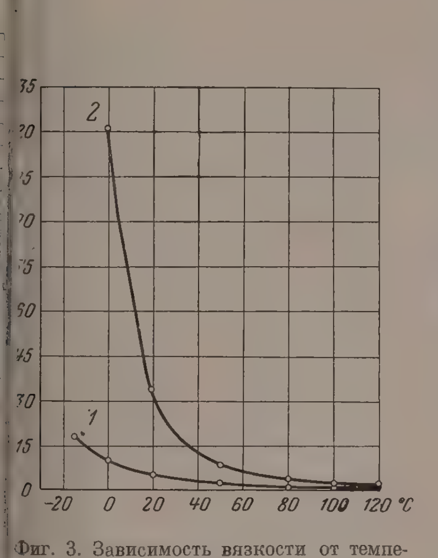
нее, и в этом случае не удалось выделить чистый 1,4-гексаметил-2,-3-ди-(фениламинометил)-2,3-диметилтетрасилоксан.

Физические свойства полученных по указанным реакциям новых соединений приведены в таблице. Была изучена вязкость новых соединений. На фиг. 1 представлена зависимость вязкости от температуры для 1-n-гексаметил-(полифениламинометил)силоксанов. Из экспериментальных данных видно, что с увеличением степени полимеризации сильно возрастает зависимость вязкости от температуры, так при $n = 1$ вязкость возрастает с 1,15 *сст* при 120° до 13 *сст* при —20°, а при $n = 3$ с 6,8 *сст* при 120° до 1771 *сст* при 0°. Сильно увеличивается энергия активации вязкого течения с увеличением молекулярного веса. Введение одного звена $[SiCH_3CH_2NHC_6H_5O]$ в цепь молекулы увеличиваст энергию активации приблизительно на 3 *ккал/мол*.

На фиг. 2 представлена зависимость вязкости от температуры для 1-n-гексаметил-(полиэтилфениламинометилметил)силоксанов. Картина в этом случае такая же, как и в предыдущем. Влияние этильной группы почти не сказывается. На фиг. 3 представлена зависимость вязкости от температуры для 1-n-гексаметил-(полихлорфениламинометилметил)силоксанов. Введение хлора в фенильный радикал оказывает небольшое

лияние на зависимость вязкости от температуры и немного увеличивает нергию активации по сравнению с чистым фенильным радикалом.

На фиг. 4 представлена температурная зависимость вязкости для 1-*n*-ексаметил-(полидиэтиламинометилметил)силоксанов. В этом случае ведение одного звена $[SiCH_3CH_2N(C_2H_5)_2O]$ в цепь молекулы увеличивает



Фиг. 3. Зависимость вязкости от температуры для

$$(CH_3)_3SiO[\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_2NHC_6H_4Cl}{Si}}-O]_nSi(CH_3)_3:\quad 1-n=1;\quad 2-n=2$$

Фиг. 4. Зависимость вязкости от температуры для

$$(CH_3)_3SiO[\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_2N(C_2H_5)_2}{Si}}-O]_nSi(CH_3)_3:\quad 1-n=1;\quad 2-n=2;\quad 3-n=3;\quad 4-n=4$$

энергию активации вязкого течения на ~ 0,6 *ккал*. Не так сильно возрастает зависимость вязкости от температуры с увеличением степени полимеризации, как для фенилзамещенных аминов. Так, при $n=1$ вязкость возрастает с 0,85 *сст* при 120° до 7,2 *сст* при — 20°, а при $n=3$ с 1,82 *сст* при 120° до 51,3 *сст* при —20°.

Для неполярных жидких полимеров энергия активации увеличивается с увеличением молекулярного веса сравнительно немного. Так, для полиметилсилоксанов энергия активации возрастает с 2,2 *ккал/мол* для октаметилтрисилоксана до 3,01 *ккал/мол* для октадекаметилоктасилоксана [7]. Экспериментальные данные показывают, что энергия активации вязкого течения сильно зависит от химического состава вводимой в радикал группы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы следующие продукты:
1) $C_6H_5NHCH_2CH_3Si(OC_2H_5)_2$; т. кип. 142—143° (10 *мм*), n_D^{20} 1,4978; d_4^{20} 1,004; 2) $C_6H_5(C_2H_5)NCH_2CH_3Si(OC_2H_5)_2$; т. кип. 119—121° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4990; d_4^{20} 0,9936; 3) $(C_2H_5)_2NCH_2CH_3Si(OC_2H_5)_2$; т. кип. 52—54° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4210; n_4^{20} 0,877; 4) *o*-$ClC_6H_4NHCH_2CH_3Si(OC_2H_5)_2$; т. кип. 141—148° (6 *мм*); n_D^{20} 1,5115; d_4^{20} 1,087; 5) *o*-$ClC_6H_4NHCH_2(CH_3)_2$-$SiOC_2H_5$; т. кип. 132—133° (6 *мм*); n_D^{20} 1,5050; d_4^{20} 1,096; 6) $(CH_3)_3SiOC_2H_5$; т. кип. 75°; n_D^{20} 1,3740; d_4^{20} 0,7535; 7) $(CH_3)_3SiO[SiCH_3(CH_2Cl)O]Si(CH_3)_3$;

Таблица

Наименование вещества	Формула вещества	Т. кип. в °С (p в *мм* рт. ст.)	Температура замерзания в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	$E_{акт}$ вязкого течения +20÷120°С в *ккал/мол*
1,3-Гексаметил-2-фениламинометил-2-метилтрисилоксан	$(CH_3)_3SiOSi(CH_2NHC_6H_5)(CH_3)—O—Si(CH_3)_3$	159—161 (22) 136—140 (4)	—93	1,4650	0,9439	95,8	96,14	3,348
1,4-Гексаметил-2,3-ди-(фениламинометил)-2,3-диметилтетрасилоксан	$(CH_3)_3SiO[Si(CH_2NHC_6N_5)(CH_3)—O]_2Si(CH_3)_3$	187—196 (3) 218—219 (5)	—60	1,5050	1,028	142,2	142,0	6,425
1,5-Гексаметил-2,3,4-три-(фениламинометил)-2,3,4-триметилпентасилоксан	$(CH_3)_3SiO[Si(CH_2NHC_6H_5)(CH_3)—O]_3Si(CH_3)_3$	281—283 (5)	— 29	1,5220	1,073	189,46	186,7	9,213
1,3-Гексаметил-2-этилфениламинометил-2-метилтрисилоксан	$(CH_3)_3SiOSi(CH_2NC_2H_5C_6H_5)(CH_3)—OSi(CH_3)_3$	141—144 (4)	—73	1,4745	0,9416	105,9	104,9	3,304
1,4-Гексаметил-2,3-ди-(этилфениламинометил)-2,3-диметилтетрасилоксан	$(CH_3)_3SiO[Si(CH_2NC_2H_5C_6H_5)(CH_3)—O]_2Si(CH_3)_3$	230—235 (3)	—44	1,5065	1,015	160,6	161,0	6,203
1,5-Гексаметил-2,3,4-три-(этилфениламинометил)-2,3,4-триметилпентасилоксан	$(CH_3)_3SiO[Si(CH_2NC_2H_5C_6H_5)(CH_3)—O]_3Si(CH_3)$	275—284 (1)	—20	1,5487	1,083	217,6	217,08	10,83

Таблица (продолжение)

Наименование вещества	Формула вещества	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	Температура замерзания в °C	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	$E_{акт}$ вязкого течения +20÷120°C в *ккал/мол*
1,3-Гексаметил-2-диэтиламинометил-2-метилтрисилоксан	$(CH_3)_3SiOSi[CH_2N(C_2H_5)_2](CH_3)-O-Si(CH_3)_3$	68—71 (3)	Ниже —100	1,4128	0,8561	89,35	89,88	2,626
1,4-Гексаметил-2,3-ди-(диэтиламинометил)-2,3-диметилтетрасилоксан	$(CH_3)_3SiO[Si[CH_2N(C_2H_5)_2](CH_3)-O]_2Si(CH_3)_3$	115—130 (3)	—93	1,4205	0,8909	129,8	130,85	3,195
1,5-Гексаметил-2,3,4-три-(диэтиламинометил)-2,3,4-триметилпентасилоксан	$(CH_3)_3SiO[Si[CH_2N(C_2H_5)_2](CH_3)-O]_3Si(CH_3)_3$	150—160 (1)	—85	1,4280	0,905	169,7	171,87	3,829
1,6-Гексаметил-2,3,4,5-тетра-(диэтиламинометил)-2,3,4,5-тетраметилгексасилоксан	$(CH_3)_3SiO[Si[CH_2N(C_2H_5)_2](CH_3)-O]_4Si(CH_3)_3$	205—215 (1)	—65	1,4390	0,9659	201,9	212,9	5,39
1,3-Гексаметил-2-*o*-хлорфениламинометил-2-метилтрисилоксан	$(CH_3)_3SiOSi(CH_2NHC_6H_4Cl)(CH_3)-OSi(CH_3)_3$	147—150 (3)	—78	1,4752	1,002	101,7	102,07	3,526
1,4-Гексаметил-2,3-ди-(*o*-хлорфениламинометил)-2,3-диметилтетрасилоксан	$(CH_3)_3SiO[Si(CH_2NHC_6H_4Cl)(CH_3)-O]_2Si(CH_3)_3$	208—215 (1)	—36	1,513	1,097	153,8	155,26	7,12
Бис-(*o*-хлорфениламинометил)тетраметилдисилоксан	$[ClC_6H_4NHCH_2(CH_3)_2Si]_2O$	222—224 (5)	—	1,5425	1,1265	115,52	115,45	—

т. кип. 96—102° (32 *мм*); n_D^{20} 1,4080; d_4^{20} 0,926; 8) $(CH_3)_3SiO[SiCH_3CH_2ClO]$... $Si(CH_3)_3$; т. кип. 150—160° (32 *мм*); n_D^{20} 1,4220; d_4^{20} 1,000.

Получение 1-*n*-гексаметил-(полифениламинометилметил)силоксанов $(CH_3)_3SiO[SiCH_2NHC_6H_5CH_3O]_n Si(CH_3)_3$

В трехгорлую колбу поместили 100 *г* 1,0 *N* раствора едкого нат[ра]. В течение часа приливали при перемешивании и при 60—70° смесь 47 [г] (0,2 *мол*) фениламинометилметилдиэтоксисилана и 59 *г* (0,5 *мол*) тримети[л]этоксисилана. После окончания введения смеси все перемешивали п[ри] 60—70° 5 час. Водный слой отделили. Кремнеорганический слой промы[ли] дистиллированной водой до отрицательной реакции на OH′, просушил[и] в эксикаторе над щелочью и разогнали под вакуумом. При разгонке пол[у]чено: 1) 12,8 *г* продукта с т. кип. 136—140 (4 *мм*); n_D^{20} 1,4650; d_D^{20} 0,943, который представлял собой 1,3-гексаметил-2-фениламинометил-2-мети[л]трисилоксан

Найдено %: C 51,0; 50,9; H 8,9; 9,0; Si 24,1; 25,1; N 4,38; 4,9
$C_{14}H_{29}O_2Si_3N$. Вычислено %: C 51,38; H 8,87, Si 25,65, N 4,28
Найдено *M* 324; вычислено *M* 327

2) 7,7 *г* продукта с т. кип. 187—196° (3 *мм*); n_D^{20} 1,5050; d_4^{20} 1,028, кото[рый] представлял собой 1,4-гексаметил-2,3-дифениламинометил-2,3-ди[]метилтетрасилоксан.

Найдено %: C 52,35; 52,71; H 7,89; 7,85; Si 21,2; 21,3; N 5,83; 5,7
$C_{22}H_{40}Si_4O_3N_2$. Вычислено %: C 53,65; H 8,13; Si 22,76; N 5,69

Найдено *M* 483; вычислено *M* 492

Кубовые остатки трех опытов были соединены вместе и разогнаны. По[]лучено 6,3 *г* 1,4-гексаметил-2,3-дифениламинометил-2,3-диметилтетрасилок[]сана с т. кип. 218—219° (5 *мм*); n_D^{20} 1,5046; d_4^{20} 1,025 и 11,3 *г* 1,5-гексаметил[-]2,3,4-три-(фениламинометил)-2,3,4-триметилпентасилоксана с т. кип. 181—183° (5 *мм*); n_D^{20} 1,5220; d_4^{20} 1,073

Найдено %: C 53,26; 53,4; H 7,61; 7,89; Si 20,56; 20,76; N 6,14; 6,1[]
$C_{30}H_{51}Si_5O_4N_3$. Вычислено %: C 54,89; H 7,76; Si 21,35; N 6,39

Найдено *M* 653; вычислено *M* 657

Получение 1,3-гексаметил-2-фениламинометил-2-метилтрисилоксана замещением хлора на анилин

В реакционную колбу, снабженную мешалкой, термометром и холодильником с хлоркальциевой трубкой, поместили 40,5 *г* (0,15 *мол*) 1,3-гексаметил-2-хлорметил-2-метилтрисилоксана и 41,8 *г* (0,45 *мол*) анилина. Реакционную смесь перемешивали 6 час. при 110—110°. Полученный осадок отфильтровали, фильтрат разгоняли под вакуумом. Получено 8 *г* продукта с т. кип. 159—161° (22 *см*); n_D^{20} 1,4651; d_4^{20} 0,952; выход 16,3%.

Найдено %: C 50,5; 50,9; H 8,69; 8,61; Si 24,67; 24,87 N 5,0; 5,1
$C_{14}H_{29}Si_3O_2N$. Вычислено %: C 51,38; H 8,87; Si 25,65; N 4,3

Найдено *M* 327; 319; вычислено *M* 327

Получение 1-*n*-гексаметил-(полиэтилфениламинометилметил)силоксанов $(CH_3)_3SiO[SiCH_3(CH_2NC_2H_5C_6H_5)O]_n Si(CH_3)_3$

При согидролизе 35,3 *г* (0,3 *мол*) триметилэтоксисилана и 37,8 *г* (0,145 *мол*) этилфениламинометилметилдиэтоксисилана 1,0 *N* раствором щелочи в условиях, описанных в первом опыте; получено 8,7 *г* 1,3-гексаметил-2-

тилфениламинометил-2-метилтрисилоксана с т. кип. 141—144° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4743; d_4^{20} 0,9416

Найдено %: C 55,1; 53,0; H 9,9; 9,1; Si 23,4; 22,95; N 4,28; 4,26
$C_{16}H_{33}Si_3O_2N$. Вычислено %: C 54,0; H 9,29; Si 23,6; N 3,95

Найдено *M* 322; вычислено *M* 355

После отгонки 1,3-гексаметил-2-этилфениламинометил-2-метилтрисилксана кубовые остатки трех опытов были соединены вместе и разогнаны. Получено 9,5 *г* продукта с т. кип. 230—235° (3 *мм*); n_D^{20} 1,5065; d_4^{20} 1,015, который представлял собой 1,4 гексаметил-2,3-ди-(этилфениламинометил)-2,3-диметилтетрасилоксан

Найдено %: C 56,13; 56,57; H 8,85; 8,69; Si 19,9; 19,7; N 6,0
$C_{26}H_{48}Si_4O_3N_2$. Вычислено %: C 56,9; H 8,7 Si 20,4; N 5,1

Найдено *M* 550; вычислено *M* 548

и 11 *г* продукта с т. кип. 278—284° (1 *мм*); n_4^{20} 1,5487; d_4^{20} 1,083, который представлял собой 1,5-гексаметил-2,3,4-три-(этилфениламинометил)-2,3,4-триметилпентасилоксан

Найдено %: C 59,1; 59,1; H 7,75; 7,5, Si 18,8; 18,4, N 6,6
$C_{36}H_{63}Si_5O_4N_3$. Вычислено %: C 58,3; H 8,5; Si 18,9; N 5,67

Найдено *M* 738; вычислено *M* 741

Получение 1-*n*-гексаметил-(полидиэтиламинометилметил) силоксанов $(CH_3)_3SiO[SiCH_3CH_2N(C_2H_5)_2O]_n\,Si(CH_3)_3$

При согидролизе 37,8 *г* (0,15 *мол*) диэтиламинометилметилдиэтоксисилана и 32,5 *г* (0,27 *мол*) триметилэтоксисилана в условиях, описанных выше, получено при фракционировании:

1) 6,3 *г* 1,3-гексаметил-2-диэтиламинометил-2-метилтрисилоксана с т. кип. 68—71° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4128, d_4^{20} 0,8560

Найдено %: 46,29; 46,74; H 10,97; 10,41; Si 27,52; 27,51; N 4,71; 4,61
$C_{12}H_{33}Si_3O_2N$. Вычислено %: C 46,9; H 10,7; Si 27,36; N 4,5

Найдено *M* 296; вычислено *M* 307

2) 3,5 *г* 1,4-гексаметил-2,3-ди-(диэтиламинометил)-2,3-диметилтетрасилоксана с т. кип. 115—130° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4205; d_4^{20} 0,8909

Найдено %; C 45,25; 45,14; H 10,76; 10,06; Si 24,6; N 6,46; 6,53
$C_{18}H_{48}Si_4O_3N_2$. Вычислено %: C 47,8; H 10,6; Si 24,78; N 6,19

Найдено *M* 454; вычислено *M* 452

3) 3 *г* 1,6-гексаметил-2,3-4,5-тетра-(диэтиламинометил)-2,3,4,5-тетраметилгексасилоксана с т. кип. 205—215° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4390; d_4^{20} 0,9659

Найдено %: C 43,97; 43,55; H 9,58; 9,64; Si 24,0; N 8,81; 8,4
$C_{30}H_{78}Si_6O_5N_4$. Вычислено %: C 48,5; H 10,52; Si 22,64; N 7,54

Найдено *M* 780; вычислено *M* 742

Получение 1-*n*-гексаметил-(полихлорфениламинометилметил)силоксанов

При согидролизе 27,5 *г* (0,1 *мол*) *о*-хлорфениламинометилметилдиэтоксисилана и 25,2 *г* (0,21 *мол*) триметилэтоксисилана 1,0 *N* раствором щелочи в условиях, описанных выше, получено при фракционной разгонке:

1) 6 *г* 1,3-гексаметил-2-*о*-хлорфениламинометил-2-метилтрисилокса[н] с т. кип. 147—150° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4752, d_4^{20} 1,002

Найдено %: C 46,43; 46,29; H 8,00; 8,3; Si 22,73; 22,87; N 4,25; Cl 9,94; 10,1
$C_{14}H_{28}Si_3NClO_2$. Вычислено %: C 46,47; H 7,75; Si 23,24; N 3,87; Cl 9,8

Найдено *M* 340; вычислено *M* 361,5

2) 2,8 *г* 1,4 гексаметил-2,3-ди-(*о*-хлорфениламинометил)-2,3-димети[л] тетрасилоксана с т. кип. 208—215° (1 *мм*); n_D^{20} 1,513; d_4^{20} 1,097

Найдено %: C 48,07; 48,40; H 6,68; 6,88; Si 19,07; 19,4; N 5,12; 5,[?] Cl 12,2; 12,4
$C_{22}H_{38}Si_4O_3N_2Cl_2$. Вычислено %: C 47,06; H 6,78; Si 19,96; N 4,99; Cl 12,63

Получение бис-(хлорфениламинометил) тетраметилдисилоксана

6 *г* *о*-хлорфениламинометилдиметилэтоксисилана растворили в 10 *м[л]* серного эфира и прилили к 25 *мл* 0,5 *N* раствора NaOH. Смесь перемеши[]вали 4 часа при 30—35°. После этого водный слой отделили. Эфирный сло[й] промыли водой до отрицательной реакции на OH′, просушили над щелочь[ю] и разогнали в вакууме. Получено 2,5 *г* продукта с т. кип. 222—224° (5 *мм*); n_D^{20} 1,5425; d_4^{20} 1,1265

Найдено %: C 51,6; H 5,4; Si 12,5; Cl 18,1; N 7,0: 7,1
$C_{18}H_{28}Si_2ON_2Cl_2$. Вычислено %: C 52,3; H 6,3; Si 13,5; Cl 17,2; N 6,78

Найдено *M* 450; вычислено *M* 413

ВЫВОДЫ

1. При согидролизе триметилэтоксисилана с замещенными аминометил[] метилдиэтоксисиланами получены кремнеорганические жидкие полимер[ы] со степенью полимеризации $n = 1, 2, 3$ и с концевыми триметилсилокси[] группами.

2. Определена энергия активации вязкого течения и установлено, чт[о] энергия активации вязкого течения зависит при одной и той же степен[и] полимеризации от структуры вводимой группы в радикал. Исследован[]ные группы можно расположить в следующий, убывающий по величин[е] энергии активации вязкого течения, ряд: $ClC_6H_4NH > C_6H_5NH \geqslant C_6H_5C_2H_5N > (C_2H_5)_2N$.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
28.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. J. L. Speier, J. Amer. Chem. Soc. 71, 273 (1949).
2. К. А. Андрианов и В. А. Одинец, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 684.
3. L. H. Sommer, R. P. Pioch, J. Amer. Chem. Soc. 75, 6337 (1953).
4. L. H. Sommer, W. D. English, J. Amer. Chem. Soc. 77, 2485 (1955).
5. J. Noll, J. L. Speier, B. F. Daubert. J. Amer. Chem. Soc., 73, 3867 (1951).
6. P. D. George, J. R. Elliott, J. Amer. Chem. Soc. 77, 3493 (1955).
7. M. J. Hunter, E. L. Warrick, J. E. Hyde, C. C. Curie, J. Amer. Chem. Soc. 68, 2284 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 8

А. В. ТОПЧИЕВ, Н. С. НАМЕТКИН и Л. И. КАРТАШЕВА

РЕАКЦИЯ БРОМИСТОГО ЭТИЛА С КРЕМНИЕМ

Настоящая работа была проведена нами с целью изучения возможности получения алкилбромсиланов с различными органическими радикалами [1]. Как нами отмечалось [2], прямые реакции бромистого пропила и бромистого бутила с кремнием протекают с незначительными выходами пропил- и бутилбромсиланов, вследствие практически полного пиролиза исходных бромидов на бромистый водород и непредельные углеводороды при температурах, более низких, чем температура, необходимая для их образования.

Реакция бромистого этила с кремнием протекает по схемам, аналогичным образованию метилбромсиланов [3, 4]. Однако частичный пиролиз бромистого этила на этилен и бромистый водород при синтезе этилбромсиланов, протекающий в большей степени, чем пиролиз бромистого метила при синтезе метилбромсиланов, заметно сказывается на составе продуктов реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

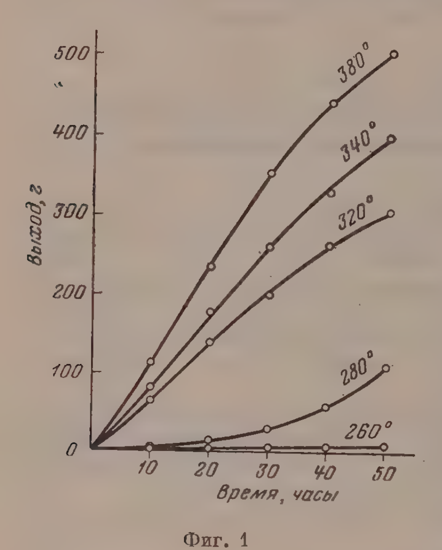
Прибор, в котором изучалась реакция бромистого этила с кремнием, представлял собой трубчатую печь с электрическим обогревом длиной 0,8 *м*; в эту печь помещалась стеклянная трубка длиной 1,2 *м* и диаметром 15 *мм*. В трубку загружалась хорошо перемешанная смесь 60 *г* кремния и 15 *г* восстановленной меди. Кремний предварительно растирался в мелкий порошок. До начала пропускания галодопроизводного через трубку пропускался азот, и печь нагревалась до температуры, при которой проводился опыт. При достижении заданной температуры через реакционную трубку в токе азота пропускался бромистый этил. Продукты реакции конденсировались в приемнике с обратным холодильником, последовательно соединенным с двумя приемниками, охлаждаемыми до —70°.

Реакция бромистого этила с кремнием нами изучалась в интервале температур 260—380°. При установлении количества получающихся продуктов реакции, от сырой смеси отгонялся не вошедший в реакцию бромистый этил. При 260—280° вступало в реакцию лишь 8—15% пропущенного бромистого этила. С повышением температуры резко увеличивался выход продуктов реакции и пиролиз бромистого этила (табл. 1 и фиг. 1). Так, при 380° 83% пропущенного бромистого этила вступало в реакцию, из которых ~ 50% шло на образование соединений кремния, а остальная часть подвергалась пиролизу (табл. 1).

Изучение состава продуктов реакции бромистого этила с кремнием крайне затруднительно, так как этилбромсиланы, тетрабромсилан и тетраэтилсилан имеют очень близкие температуры кипения: тетраэтилсилан — 151°, тетрабромсилан — 153°, а температуры кипения этилбромсиланов лежат в интервале 151—153°. В табл. 2 приводится фракционный состав продуктов реакции бромистого этила с кремнием.

Фракции с т. кип. 110—125° представляли собой технический трибромсилан. Во фракциях с т. кип. 125—145° нами обнаружен в значительных количествах этилдибромсилан (анализ на активный водород), выход

которого увеличивался с повышением температуры реакции. При вза-модействии фракции с т. кип. 125—145° с циклогексеном нами был пол-чен этилциклогексилдибромсилан [5]. С целью определения состава пр-дуктов реакции с температурой кипения выше 145° фракции с т. ки. 145—160° подвергались обработке бутиллитием с тем, чтобы по выделе-ным бутилэтилсиланам, имеющи резко отличные температуры кип-ния, судить о количественном соотн-шении этилбромсиланов.



Фиг. 1

Обработка бутиллитием фракци с т. кип. 145—160°, полученных пр 280, 320, 340 и 380°, проводилась трехгорлой колбе, снабженной м-шалкой, капельной воронкой, обра-ным холодильником и вводной тр-бочкой, через которую в течени всего опыта продувался азот. Из к-пельной воронки к мелко нареза-ному литию, при перемешивани прибавлялась смесь бромистого б-тила с эфиром, затем смесь исследу-мой фракции бромидов с эф-ром 1:1, после чего реакционна масса нагревалась на водяной бан-Эфирный раствор кремнеоргани-ческих соединений небольшим порциями выливался на измельче-ный лед, после чего отделялся с воды и подсушивался хлористым кальцием. После отгонки эфира с продуктов реакции отгонялся н. октан, образующийся в наших оп-тах как побочный продукт реакции в количествах 20—25% от вз-того в реакцию бромистого бутила. Остаток, представлявший собой кре-неорганические соединения (кремнеуглеводороды), разгонялся с цель определения количественного их соотношения.

Таблица 1

Количество в г	Температура опыта в °С				
	260	280	320	340	380
Бромистого этила, полученного обратно	915	850	585	452	172
Бромистого этила, вступившего в реакцию	85	150	415	548	828
Продукт реакции	9,2	110	306	399	506

1. Взято 75 г фракции с. т. кип. 145—160°, полученной при 280°, 24 лития и 240 г бромистого бутила. Получено 53,5 г кремнеорганических со-единений. В табл. 3 приводится разгонка продуктов реакции. Фракции I и III представляли собой смесь незначительных количеств триэтилбутил силана с диэтилдибутилсиланом; фракция IV представляла собой этилтри бутилсилан; фракция V — тетрабутилсилан с незначительной примесь этилтрибутилсилана; фракция VI — тетрабутилсилан.

2. Взято 100 г фракции с т. кип. 145—160°, полученной при 320°, 32 лития и 320 г бромистого бутила. Получено 68 г кремнеорганических со-единений, которые разгонялись на вакуумной колонке (табл. 4).

Фракция I представляла собой смесь триэтилбутилсилана, диэтилди-утилсилана с незначительным количеством н.-октана; фракции II и III — тилтрибутилсилан. В остатке содержалось незначительное количество

Таблица 2

Количество пропущенного бромистого этила в г	Температура опыта в °С	Получено продуктов реакции после отгонки бромистого этила в г	Получено в г фракции с т. кип.			
			110—125°	125—145°	145—160°	остаток
1000	260	9,2	—	—	—	—
1000	280	110	7,6	15	75	8,2
1000	320	306	10,8	47,9	223	22,3
1000	340	399	10,8	75,4	281,8	23,8
1000	380	506	12,1	79,0	385,3	24

тилтрибутилсилана, тетрабутилсилана и некоторое количество продук-ов конденсации.

3. Взято 100 г фракции с т. кип. 145—160°, полученной при 340°, 32 г ития и 320 г бромистого бутила. Получено 78 г кремнеорганических соединений, которые разгонялись на вакуумной колонке (табл. 5).

Таблица 3

Фракция	Т. кип. в °С	Получено в %	n_{20}^{D}
I	200—214	2,2	
II	214—220	6,6	1,4392
III	220—227	9,9	1,4423
IV	230—235	23,4	1,4440
V	235—256	16,8	1,4458
VI	256—258	34,0	1,4462
VII	258—270	5,6	
Потери		1,5	

Таблица 4

Фракция	Т. кип. в °С (р в мм рт. ст.)	Получено, в %	n_D^{20}
I	60—108 (5)	12,3	1,4312
II	108—110 (5)	17,4	1,4440
III	110—116 (5)	33,3	1,4438
Остаток		33,8	
Потери		3,2	

Фракция I представляла собой смесь н. октана, триэтилбутилсилана и диэтилдибутилсилана; фракции II и III представляли собой этилтрибу-илсилан. В остатке содержалось незначительное количество этилтри-бутилсилана и тетрабутилсилана.

Таблица 5

Фракция	Т. кип. в °С (р в мм рт. ст.)	Получено в %	n_D^{20}
I	45—95 (2)	20,2	1,4215
II	95—97 (2)	4,6	1,4439
III	97—100 (2)	46,6	0,4440
IV	100—110 (2)	1,5	
Остаток		24,0	
Потери		3,4	

Таблица 6

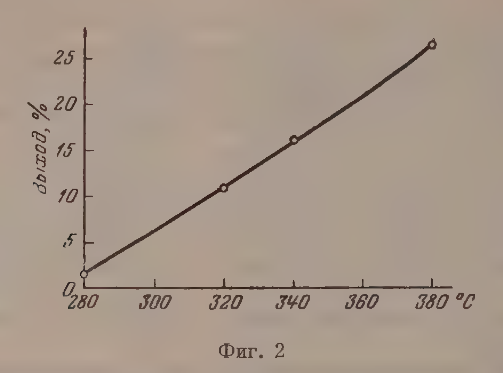
Фракция	Т. кип. в °С (р в мм рт. ст.)	Получено в %	n_D^{20}
I	50—93 (2)	13,5	1,4440
II	93—95 (2)	26,0	1,4440
III	95—96 (2)	25,0	1,4440
IV	96—98 (2)	12,4	
V	98—115 (2)	6,2	
Остаток		15,6	
Потери		1,3	

4. Взято 200 г фракции с т. кип. 145—160°, полученной при 380°, 64 г лития и 640 г бромистого бутила. Получено 151 г кремнеорганических соединений, которые разгонялись на вакуумной колонке (табл. 6).

Фракция I представляла собой смесь диэтилдибутилсилана, триэтилбутилсилана и н. октана; фракции II—IV представляли собой этилтрибу-

тилсилан; фракция V — смесь этилтрибутилсилана с тетрабутилсилано. В остатке находился тетрабутилсилан и продукты конденсации.

На основании анализов фракции с т. кип. 145—160° и результат литийорганических синтезов можно сделать заключение, что с повыш нием температуры реакции бромистого этила с кремнием резко увелич



Фиг. 2

вается выход этилтрибромсилана. При температурах 320—380° этилтр бромсилан является основным продуктом реакции (табл. 7, фиг. 2).

Во фракции с т. кип. 145—160° содержится также незначительно количество триэтилбромсилана, диэтилдибромсилан и тетрабромсилан Выход диэтилдибромсилана с повышением температуры реакции падает

Таблица 7

Выход этилтрибромсилана в %	Температура опытов в °C			
	280	320	340	380
На пропущенный бромистый этил (1000 $г$)	1,6	10,9	16,1	26,4
На вошедший в реакцию бромистый этил	9,4	24,1	28,4	32,4
Содержание трибромсилан в % к общему количеству соединений кремния	11,2	32,9	34,8	48,0

Ниже приводятся кремнеуглеводороды, выделенные нами в результат обработки бутиллитием фракций с т. кип. 145—160°.

Диэтилдибутилсилан: т. кип. 68—70° (2 *мм*); d_4^{20} 0,7882 n_D^{20} 1,4400; найдено MR 66,82; вычислено MR 67,82

Найдено %: C 72,47; 72,57; H 13,78; 13,83
Вычислено %: C 71,91; H 14,08

Этилтрибутилсилан: т. кип. 95—96° (2 *мм*); d_4^{20} 0,7913; n_D^{2} 1,4440; найдено MR 76,64; вычислено MR 76,58

Найдено %: C 73,61; 73,69; H 14,65; 14,62
Вычислено %: C 73,68; H 14,03

Тетрабутилсилан: т. кип. 120—121° (2 *мм*); d_4^{20} 0,7971; n_D^{20} 1,4466; найдено MR 85,72; вычислено MR 85,84

Найдено %: C 74,85; 74,78; H 14,43; 14,45
Вычислено %: C 74,89; H 14,17

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция бромистого этила с кремнием в присутствии восстановленной меди в интервале температур 260—380°.

2. Основным продуктом реакции является этилтрибромсилан, выход оторого значительно возрастает с повышением температуры реакции.)бразование диэтилдибромсилана и особенно триэтилбромсилана, в вязи с частичным пиролизом бромистого этила при температурах образоания этилбромсиланов, наблюдается в значительно меньших количетвах. В продуктах реакции содержатся также соединения кремния, имеюцие связь Si — H — трибромсилан и этилдибромсилан.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
14. I. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Наметкин, Докторская диссертация, М., 1956.
2. Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев и Л. И. Карташева, Докл. АН СССР **101**, 885 (1955).
3. А. В. Топчиев и Н. С. Наметкин, Докл. АН СССР **78**, 295 (1951).
4. А. В. Топчиев и Н. С. Наметкин, Ж. общ. химии, **23**, 76 (1953).
5. Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев и Т. И. Чернышева, Докл. АН СССР **111**, 1260 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 8

А. Д. ПЕТРОВ, В. Ф. МИРОНОВ, В. А. ПОНОМАРЕНКО, С. И. САДЫХ-ЗАДЕ и Е. А. ЧЕРНЫШЕВ

СИНТЕЗ НОВЫХ ВИДОВ КРЕМНЕСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ

Доклад на общем собрании Отделения химических наук Академии наук СССР 25 апреля 1958 г.

В синтезе кремнеорганических соединений за последние 10 лет многочисленные исследования посвящаются новым задачам: 1) методам введения в радикалы алкилсиланхлоридов разнообразных функциональных групп (двойной связи, галоидов, нитрилов, бутадиенильных, карбоксильных и других групп); 2) изысканию способных полимеризоваться кремнеуглеводородов и их производных; 3) методам включения элементов, преимущественно металлов (Al, Ti, B и др.), в силоксановую цепь. Эти методы и полученные ими вещества рассматривались в наших обзорах [1], в обзоре Жоржа, Пробер и Эллиот [2], в статьях Андрианова [3]. В настоящем докладе мы остановимся преимущественно на материалах еще неопубликованных исследований, сгруппированных нами по разделам: 1) каталитического присоединения гидридсиланов к непредельным и ароматическим соединениям; 2) высокотемпературной конденсации гидридсиланов с алкил-арил- и алкенилгалогенидами; 3) синтеза полимеризующихся кремнеуглеводородов и их производных.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГИДРИДСИЛАНОВ К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ И АРОМАТИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЯМ

В работах американских исследователей [4] было показано, что в присутствии перекисей наиболее высокие выходы продуктов присоединения к веществам с кратной связью дают гидридсиланы типа $HSiX_3$ (где X — галоид). Нами было найдено, что в присутствии катализаторов (платинированного угля, впервые нами примененного рутения на Al_2O_3 и др.) более высокие выходы, нежели кремнехлороформ, дают гидридсиланы типа $RSiHCl_2$ и R_2SiHCl. Затем было установлено, что более высокие выходы продуктов присоединения дают вещества с «активной» двойной связью (бутадиен, хлористые аллил и металлил), более низкие выходы — соединения с двойной связью, «экранированной» галоидами (перфторэтилен, трифторхлорэтилен). Выяснилось также, что если в последних случаях требуются для присоединения более жесткие условия: повышенное давление, температура 160—180°, катализатор — платинированный уголь, то в простейших случаях представленных реакций могут быть использованы, как показали Пономаренко и Черкаев [12], весьма мягкие условия: температура 20—60°, малое и даже атмосферное давление и гомогенные условия проведения реакции на катализаторе Спейера (раствор H_2PtCl_6 в изопропиловом спирте)

$$CH_3Cl_2SiH + CH_2{=}CH_2 \rightarrow CH_3C_2H_5SiCl_2 \quad (\sim 100\%)$$

$$CH_3Cl_2SiH + CH{\equiv}CH \rightarrow CH_3Cl_2SiCH{=}CH_2 \quad (\sim 100\%)$$

$$(C_2H_5)_3SiH + CH_2{=}CH-CH{=}CH_2 \rightarrow (C_2H_5)_3SiCH_2CH{=}CHCH_3 \quad (50\%)$$

$$(C_2H_5)_3SiH + CH{\equiv}C-CH{=}CH_2 \rightarrow (C_2H_5)_3SiCH{=}CHCH{=}CH_2 \quad (50\%)$$

‹есмотря на столь мягкие условия в первых двух реакциях, мы имеем ›чти количественные выходы продуктов реакции, что представляет, с ıетом доступности алкилдихлорсиланов, практический интерес. В слуıе бутадиена и винилацетилена выходы ниже ввиду наличия здесь поочных реакций полимеризации этих углеводородов.

Наконец было установлено, что в реакциях каталитического присоедиения гидридсиланов не только выходы, но и порядок присоединения пределяются строением веществ с кратной связью, к которым проводится рисоединение. В случае хлористого аллила и металлила водород гидридилана присоединяется к наименее гидрогенизированному атому углеода, а остаток — к наиболее гидрогенизированному. В случае хлоритого винила имеет место обратный порядок. Присоединение гидридсилаов к непредельным соединениям может проходить не только в присутстии катализаторов, но и, как показали Несмеянов и Фрейдлина [5], акже и в отсутствие катализаторов — под давлением. В этом случае приоединение сопровождается реакцией теломеризации.

Развивая исследование реакции каталитического присоединения идридсиланов к фторолефинам, мы недавно в работе, проведенной совıестно с Одабашян, установили, что в отличие от перфторэтилена и трифторхлорэтилена присоединение гидридсиланов к фторированным простым эфирам: тетрафторэтил- и трифторхлорэтилаллиловым эфирам проходит : высокими выходами. Полученные содержащие фтор и хлорсилильные группы простые эфиры представлены в табл. 1. Присоединение проводиıось в постоянных условиях: нагревание до 160—170° в течение 3 час., катализатор 0,3 ¿ 1% Pt на угле. Мы видим, что и в случае непредельных эфиров наиболее высокие выходы дают гидридсиланы с двумя и одним атомом хлора, за ними следуют гидридсиланы с тремя атомами хлора и наименьший выход продуктов присоединения дают триалкилсиланы. Для сравнения в табл. 1 указан и выход продуктов присоединения (в тех же условиях) метилдихлорсилана к $CF_2 = CFCl$.

Таблица 1

Исходный гидридсилан	Продукт присоединения	Выход в %
$HSiCl_3$	$Cl_3SiCH_2CH_2CH_2OCF_2CFClH$	38
CH_3Cl_2SiH	$CH_3Cl_2SiCH_2CH_2CH_2OCF_2CFClH$	76
$C_2H_5Cl_2SiH$	$C_2H_5Cl_2SiCH_2CH_2CH_2OCF_2CFClH$	76
n-$C_3H_7Cl_2SiH$	n-$C_3H_7Cl_2SiCH_2CH_2CH_2OCF_2CFClH$	61
$CH_3(C_2H_5)SiClH$	$CH_3(C_2H_5)ClSiCH_2CH_2CH_2OCF_2CFClH$	50
$CH_3(C_2H_5)_2SiH$	$CH_3(C_2H_5)SiCH_2CH_2CH_2OCF_2CFClH$	14
CH_3Cl_2SiH	$CH_3Si(Cl_2)_2CFClCF_2H$	4,5

Простые эфиры, содержащие хлорсилильные группы и фтор, достаточно стойки к нагреванию, фторэфирная группа этих соединений не затрагивается при проведении реакций Гриньяра и при гидролизе.

Гидридсиланы, как это было установлено Чернышевым [6], могут конденсироваться также и с ароматическими углеводородами, но в более жестких условиях (нагревание в автоклаве до 300°, катализатор Ni-Ренея или $AlCl_3$). Проведенные реакции представлены ниже:

$$HSiCl_3 + C_6H_6 \rightarrow Cl_3SiC_6H_5 \quad (32\%)$$
$$CH_3Cl_2SiH + C_6H_6 \rightarrow CH_3Cl_2SiC_6H_5 \quad (23\%)$$
$$CH_3Cl_2SiH + C_6H_5CH_3 \rightarrow CH_3Cl_2SiC_6H_4CH_3 \quad 30\%)$$
$$CH_3Cl_2SiH + C_6H_5Cl \rightarrow CH_3Cl_2SiC_6H_4Cl \quad (\text{следы})$$

Здесь наиболее интересны реакции одностадийного синтеза метил-, фенил- и метилтолилдихлорсиланов.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ ГИДРИДСИЛАНОВ С АЛКИЛ-АРИЛ- И АЛКЕНИЛГАЛОГЕНИДАМИ

Реакции этого рода впервые начал изучать Агри; нами они были рас пространены на новые пары соединений, и, в частности, нами впервые стали изучаться реакции конденсации широко доступных метил- и эти дихлорсиланов с разнообразными хлористыми алкенилами и арилами. Реакции проводились в пустой стеклянной трубке, нагретой до 550—600°. Реакции, изученные Мироновым [7], приведены в табл. 2; реакции изученные Чернышевым и Ли, — в табл. 3.

Таблица 2

Гидридсиланы	Второй компонент реакции	Продукт реакции	Выход в %
CH_3Cl_2SiH	$CH_2 = CHCl$	$CH_3Cl_2SiCH{=}CH_2$	50
$C_2H_5Cl_2SiH$	$CH_2 = CHCl$	$C_2H_5Cl_2SiCH{=}CH_2$	30
CH_3Cl_2SiH	$CH_2 = CHCH_2Cl$	$CH_3Cl_2SiCH_2CH{=}CH_2$	30
CH_3Cl_2SiH	$(CH_3)_2C = CHCl$	$CH_3Cl_2SiCH{=}C(CH_3)_2$	20
CH_3Cl_2SiH	$ClCH = CHCl$	$CH_3Cl_2SiCH{=}CHCl$	20
CH_3Cl_2SiH	$ClCH = CCl_2$	$CH_3Cl_2SiCH{=}CCl_2$	27
CH_3Cl_2SiH	$CF_2 = CFCl$	$CH_3Cl_2SiCF{=}CF_2$	30

Как видно из данных, приведенных в табл. 2 и 3, реакции высокотемпературной конденсации могут быть использованы для синтеза прежде мало доступных соединений и, в частности, таких, которые не получались вовсе или получались лишь с малыми выходами.

Таблица 3

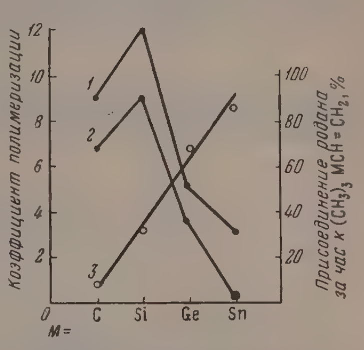
Гидридсиланы	Второй компонент реакции	Продукт реакции	Выход в %
Cl_3SiH	C_6H_5Cl	$Cl_3SiC_6H_5$	50
CH_3Cl_2SiH	C_6H_5Cl	$CH_3Cl_2SiC_6H_5$	40
Cl_3SiH	α-$ClC_{10}H_7$	$Cl_3Si\alpha$-$C_{10}H_7$	55
CH_3Cl_2SiH	α-$ClC_{10}H_7$	$CH_3Cl_2Si\alpha$-$C_{10}H_7$	30
$C_2H_5Cl_2SiH$	α-$ClC_{10}H_7$	$C_2H_5Cl_2Si\alpha$-$C_{10}H_7$, $Cl_3Si\alpha$-$C_{10}H_7$	20
Cl_3SiH	Cl-⟨бензольное кольцо⟩-Cl	$Cl_3SiC_6H_4Cl$	10

Из приведенных реакций особенно интересны реакции с хлористым перфторвинилом и с хлорнафталином. Прямым синтезом нафтилтрихлорсилан удавалось получить, например с выходом всего лишь в 10%, даже и при добавлении к Si — Cu серебра [8]. Более высокий выход был достигнут лишь при пропускании α-$ClC_{10}H_7$ в смеси с HCl при 540°, т. е. в условиях, когда, очевидно, предварительно получался $HSiCl_3$. По указанному пути из хлорнафталина и силикохлороформа, без катализаторов, можно получить нафтилтрихлорсилан с выходом в 55%. Интересен одностадийный синтез $CH_3Cl_2SiCF = CF_2$ из метилдихлорсилана и хлористого перфторвинила.

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ КРЕМНЕУГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Несколько лет назад нами были синтезированы различные моно-, ди- и полиалкенилсиланы с α-, β- и γ-положением кратной связи по отношению к кремнию; полимеризуемость их в присутствии перекисей и раз-

ичных катализаторов была исследована Коршаком и Поляковой [9]; ми было установлено, что высокомолекулярные твердые полимеры обазуют лишь ди- и полиалкенилсиланы; в этом случае получаются полиеры трехмерного типа, интересные по их высокой термостойкости. Монолкенилсиланы дают линейные полимеры, но они имеют характер масел, степень полимеризации здесь не превышает 18. Эта пониженная полимеризуемость моноалкенилсиланов, как оказалось, объясняется исключительно строением исходных мономеров, а не ингибирующим влиянием атома кремния на кратную связь, как это допускалось ранее некоторыми исследователями. Триметилвинил и триметилаллилсиланы, наоборот, отличаются более высокой полимеризуемостью, чем их углеродные аналоги. Как видно из данных, приведенных на фигуре, глубина радикальных реакций полимеризации тем ниже, чем выше скорость ионных реакций присоединения (на фигуре приведена скорость присоединения родана).



Коэффициенты полимеризации: *1* — для $(CH_3)_3MCH=CH_2$; *2* — для $(CH_3)_3MCH_2CH=CH_2$; *3* — скорость присоединения родана

Мы недавно сообщали, что в поисках новых форм полимеров нами синтезированы аллил-, металлил-, аллилокси-, а также некоторые ацетиленилгидридсиланы, и проведена их полимеризация в полимеры с атомом кремния в основной цепи по схеме:

$$H-\underset{R}{\overset{R}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}CH_2CH=CH_2 \xrightarrow{Pt/C} \left(-\underset{R}{\overset{R}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}CH_2CH_2-CH_2-\right)_n$$

Позднее было установлено, что в присутствии перекисей и этот мономер полимеризуется по обычной для алкенилсиланов схеме

$$HR_2SiCH_2CH=CH_2 \xrightarrow{\text{перекись}} \left(-CH_2-\underset{HSiR_2}{\underset{|}{CH}}-\right)_n$$

(т. е. с атомами кремния в боковых цепях). Интересно отметить, что полимер, полученный над Pt/C, имел степень полимеризации $n=25$, а полимер, полученный с перекисями, $n=9$.

Учитывая то обстоятельство, что высокомолекулярные полимеры особенно легко образуют мономеры с сопряженной группировкой кратных связей: бутадиен, изопрен, эфиры акриловой кислоты, стирол, а также виниловые эфиры и ацетали, мы решили предпринять синтез их кремнесодержащих производных. Первоначально попытки провести конденсацию гидридсиланов с винилацетиленом были безуспешны. В использовавшихся для этого условиях: катализатор Pt/C, температура 150—160°, реакция проходила, но получавшийся бутадиенилсилан тотчас полимеризовался. Недавно в результате применения H_2PtCl_6, при комнатной температуре, удалось получить с выходом в 40—50%, помимо упоминавшегося выше 1-триэтилсилилбутадиена, также нижеследующие мономеры:

$$CH_3Cl_2SiH + HC\equiv CCH=CH_2 \rightarrow CH_3Cl_2SiCH=CH-CH=CH_2,$$
$$Cl_3SiH + HC\equiv CCH=CH_2 \rightarrow Cl_3SiCH=CH-CH=CH_2.$$

Порядок присоединения был установлен сравнением данных спектрального анализа указанных соединений и соединений того же строения, полученных встречным синтезом по Гриньяру.

Как мы и ожидали в ряду бутадиенилсиланов, — структурно подобный изопрену 2-триэтилсилил-3-метилбутадиен, полученный по схеме:

$$(C_2H_5)_3SiH + CH \equiv C(OH)(CH_3)_2 \xrightarrow[-H_2O]{Pt/C} CH_2 = C(Si(C_2H_5)_3) - C(CH_3) = CH_2,$$

дал более высокомолекулярный полимер, нежели 1-триэтилсилилбутадиен.

Производные акриловых кислот были получены по уравнениям:

$$(CH_3)_3SiCH = CHMgBr + CO_2 \rightarrow (CH_3)_3SiCH = CHC(=O)OH$$

$$(CH_3)_3SiC(=CH_2)MgBr + CO_2 \rightarrow (CH_3)_3SiC(=CH_2) \cdot C(=O)OH$$

Эти кремнесодержащие замещенные акриловые кислоты оказались твердыми веществами с т. пл. 50 и 25°; способность их и их эфиров полимеризоваться выясняется.

Чернышевым и Толстиковой был проведен синтез разнообразных кремнесодержащих стиролов и α-метилстиролов типа:

$$R_3Si(CH_2)_n - C_6H_4 - CH = CH_2$$

$$R_3Si(CH_2)_n - C_6H_4 - C(CH_3) = CH_2,$$

где $n = 0, 1, 2$ реакцией Гриньяра. При изучении их полимеризации выяснилось, что, полимеризуясь, также по радикальному механизму, они в отличие от алкенилсиланов, даже без применения давления, образуют твердые стекловидные полимеры. Полученные полимеры характеризуются более высокими температурами стеклования, нежели полимер чистого стирола. Так, полимер *p*-триэтилсилилстирола имеет температуру стеклования 100°, а для полистирола она равна 80—85°. Еще лучшие свойства показывают сополимеры, у сополимера *p*-триэтилсилилстирола со стиролом температура стеклования 120°.

Эти результаты побудили нас искать простых путей синтеза кремнестиролов. Совместно с сотрудниками лаборатории Баландина был разработан каталитический метод получения кремнесодержащих стиролов дегидрированием этилфенилсиланов над медно-хромовым катализатором с выходами 50—90%. Если исходными веществами взять гидридсиланы и этилбензол, то весь синтез кремнесодержащих стиролов может быть проведен в две стадии:

$$CH_3Cl_2SiH + C_6H_5C_2H_5 \xrightarrow{AlCl_3} CH_3Cl_2SiC_6H_4C_2H_5 + H_2,$$

$$CH_3Cl_2SiC_6H_5C_2H_5 \xrightarrow{Cu-Cr} CH_3Cl_2SiC_6H_4CH = CH_2.$$

КРЕМНЕСОДЕРЖАЩИЕ ВИНИЛОВЫЕ ЭФИРЫ И АЦЕТАЛИ

Как известно, виниловые эфиры синтезируются простой реакцией Фаворского:

$$CH \equiv CH + ROH \xrightarrow{KOH} CH_2 = CHOR,$$

не применимой, однако, к силанолам. Удалось получить кремнесодержащие виниловые эфиры по реакции, впервые наблюдавшейся нами, а именно в результате присоединения триалкилсилана к α, β-непредельным альдегидам и кетонам в положение 1—4

$$(C_2H_5)_3SiH + CH_2 = CHC\begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{smallmatrix} \rightarrow CH_3CH = CH - O - Si\,(C_2H_5)_3. \qquad (1)$$

$$(C_2H_5)_3\,SiH + CH_2 = CHC(=O) - CH_3 \rightarrow CH_3CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - OSi\,(C_2H_5)_3. \qquad (2)$$

Для доказательства присоединения в положение 1—4, а не в положение 1—2 с образованием γ-триэтилсилилпропионового альдегида этот альдегид был синтезирован по реакции:

$$(C_2H_5)_3\,SiH + CH_2 = CH - CH\,(OC_2H_5)_2 \rightarrow (C_2H_5)_3\,SiCH_2CH_2CH\,(OC_2H_5)_2 \rightarrow$$

$$\xrightarrow[H_2O]{HCl} (C_2H_5)_3\,SiCH_2CH_2C\begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{smallmatrix} \qquad (3)$$

Соединение, полученное при реакции (1), имеет т. кип. 49—50° (6 *мм*); n_D^{20} 1,4320; d_4^{20} 0,8363; оно легко гидролизовалось кипячением с разведенной H_2SO_4 с образованием пропионового альдегида (т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 155°). Соединение, полученное по реакции (3), имеет т. кип. 77—78° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4472; d_4^{20} 0,8692, а при кипячении с разведенной H_2SO_4 оно не распадалось по связи Si — C; 2,4-динитрофенилгидразин дал гидразон с т. пл. 105°, по данным анализа отвечавший гидразону γ-триэтилсилилпропионового альдегида. Было установлено, что по той же схеме, как и триэтилсилан, присоединяется к акриловому альдегиду этилдихлорсилан

$$C_2H_5Cl_2SiH + CH_2 = CHC\begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{smallmatrix} \rightarrow CH_3CH = CHOSi\,(C_2H_5)\,Cl_2.$$

Этилвинилоксидихлорсилан самопроизвольно полимеризуется в густое масло, которое при гидролизе превращается в твердый силикон. Гидролиз кремнесодержащих виниловых эфиров

$$CH_3CH = CHOSi\,(C_2H_5)_3 \xrightarrow{H_2O} (C_2H_5)_3\,SiOH + CH_3CH_2C\begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{smallmatrix}$$

не только доказывает строение эфиров, но и может служить удобным методом восстановления α, β-непредельных альдегидов (кетонов) в предельные.

Иного типа виниловый эфир удалось получить по реакции:

$$CH_3Cl_2SiH + HC \equiv COR \rightarrow CH_3Cl_2SiCH = CHOR.$$

В результате присоединения триэтилсилана к эфиру акриловой кислоты также в присутствии H_2PtCl_6 был получен ацеталь олефинового ряда

$$(C_2H_5)_3SiH + CH_2 = CHC\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OCH_3 \end{matrix} \rightarrow (C_2H_5)_3SiOC\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup CHCH_3 \\ \diagdown OCH_3 \end{matrix};$$

его строение (т. е. присоединение и здесь в положение 1—4) было доказано конденсацией триэтилсилана с акриловой кислотой

$$(C_2H_5)_3SiH + CH_2 = CHC\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix} \rightarrow [(C_2H_5)_3SiOC(OH) = CHCH_3] \rightarrow (C_2H_5)_3SiOC(=O)C_2H_5,$$

в результате которой был получен триэтилсилилпропионат, недавно синтезированный Андреевым и Долговым [10], по другой реакции (действием триэтилхлорсилана на калиевую соль пропионовой кислоты). Свойства обоих продуктов оказались тождественными.

Интересно отметить, что над платиной на угле при 160°, как показал Спейер [11], присоединение CH_3SiCl_2H к эфиру акриловой кислоты протекает по иной схеме:

$$CH_3Cl_2SiH + CH_2 = CHC\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OCH_3 \end{matrix} \xrightarrow{Pt/C} CH_3Cl_2SiCH_2CH_2C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OCH_3 \end{matrix}$$

Присоединение идет здесь в положение 1—2 и образуется метиловый эфир γ-метилдихлорсилилпропионовой кислоты.

В наших условиях, в присутствии H_2PtCl_6, в колбе с обратным холодильником присоединение проходило по схеме:

$$CH_3Cl_2SiH + CH_2 = CHC\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OCH_3 \end{matrix} \rightarrow \begin{cases} CH_3Cl_2SiOC\begin{matrix} \diagup OCH_3 \\ \diagdown\!\!\!\diagdown CHCH_3 \end{matrix} & (10\%) \\ CH_3Cl_2SiCH_2CH_2C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OCH_3 \end{matrix} & (4\%) \\ CH_3Cl_2SiCH(CH_3)C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OCH_3 \end{matrix} & (17{,}5\%) \end{cases}$$

т. е. на 10% в 1—4 положение и на 22% в 1—2 положение. Исследование полимеризации кремнесодержащих виниловых эфиров только еще начато. Из предварительных наблюдений Колесникова видно, что эти эфиры полимеризуются в присутствии $TiCl_4$ при 30—50° или в присутствии триизобутилбора $(i\text{-}C_4H_9)_3B$ при 50°. В обоих случаях образуются линейные твердые полимеры.

В заключение я хотел бы выразить глубокое удовлетворение по поводу того, что синтез мономеров осуществлялся нами в тесном содружестве с исследованиями по их полимеризации, проводившимися во ВНИСК в предприятии № 4019, и главным образом Поляковой в лаборатории Коршака.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. **Присоединение CH_3SiHCl_2 к $CH_2{=}CF_2$ в присутствии платинохлористоводородной кислоты***. 124 *г* CH_3SiHCl_2 с 0,25 *мл* 0,5 *M* раствора $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в i-C_3H_7OH загружались в полулитровый автоклав и при перемешивании насыщались $CH_2 = CF_2$. Начальное давление 17 *атм*. Автоклав быстро нагревался до 160° и выдерживался при этой температуре 2 часа. За это время давление в автоклаве упало с 35 до 6 *атм* и затем начало медленно возрастать. После охлаждения и разгрузки автоклава получено 150 *г* смеси продуктов реакции, из которой при разгонке на колонке в 35 теоретических тарелок выделено:

1) 10 *г* CH_3SiCl_2F, т. кип. 28,8—29,6° (740,7 *мм*)

Найдено %: C 51,75; F 14,82
CH_3SiCl_2F. Вычислено %: C 53,32; F 14,29

Литературные данные [7]: т. кип. 29,5° (760 *мм*).

2) 27,5 *г* исходного CH_3SiHCl_2, т. кип. 40,9° (743,5 *мм*).

3) 61 *г* (34%) $CH_3Si(Cl)_2CH_2CF_2H$, т. кип. 113—113,2° (743,5 *мм*); d_4^{20} 1,2790; n_D^{20} 1,3991; найдено *MR* 34,06; вычислено *MR* 34,23

Найдено %: C 20,60; 20,52; H 3,30; 3,28; Cl 39,59; 39,18; F 21,67; 21,54
$CH_3Si(Cl)_2CH_2CF_2H$. Вычислено %: C 20,12; H 3,38; 39,55; F 21,22

4) 18 *г* высококипящих продуктов.

2. **Присоединение CH_3SiHCl_2 к $CH_2{=}CH_2$***. В полулитровый автоклав, содержащий 115 *г* CH_3SiHCl_2 и 0,25 *мл* 0,1 *M* раствора $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, под давлением 15 *атм* из баллона подавался этилен. При перемешивании давление падало, а автоклав самопроизвольно нагревался до 35°. Всего таким образом за полчаса поглотилось ~1 *мол* этилена. Вес продукта реакции 138 *г*. При разгонке последнего на колонке был выделен лишь $CH_3Si(Cl_2)CH_2CH_3$ в количестве 117 *г*, т. кип. 100° (743 *мм*); выход чистого $CH_3Cl_2SiC_2H_5$—83%.

3. **Присоединение CH_3SiHCl_2 к $HC{\equiv}CH$***. В полулитровый автоклав, содержащий 64 *г* CH_3SiHCl_2 и 1,2 *мл* 0,1 *N* раствора $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в i-C_3H_7OH, был введен ацетилен под давлением 19 *атм*. При перемешивании автоклава за первые 2 часа давление упало до 9 *атм*, а температура в автоклаве повысилась до 25°. Затем ацетилен добавлялся еще несколько раз. После ночи стояния давление в автоклаве упало до 8 *атм*. Всего, таким образом, за 21 час поглотилось ~0,6 *мол* ацетилена. После разгрузки автоклава получено 73 *г* продукта, из которых после разгонки на колонке выделен лишь $CH_3Cl_2SiCH = CH_2$ в количестве 63 *г*, т. кип. 92,5° (743,2 *мм*); выход чистого $CH_3Cl_2SiCH = CH_2$ — 81%.

4. **1,1,2-Трифтор-2-хлорэтиловый эфир γ-гидропропилметилдихлорсилана $CH_3Cl_2SiCH_2CH_2CH_2OCF_2CFClH$****. 60 *г* (0,52 *мол*) метилдихлорсилана и 92 *г* (0,53 *мол*) $CH_2 = CHCH_2OCF_2CFClH$ нагревались при 170° в присутствии 0,3 *г* 1%-ной Pt на угле в течение 3 час. Максимальное давление 10 *атм*. Вес продуктов реакции 147 *г*; после разгонки их на колонке со стеклянной насадкой получено 115 *г* (76%) чистого $CH_3Cl_2Si(CH_2)_3OCF_2CFClH$; т. кип. 215° (753 *мм*); d_4^{20} 1,3395; n_D^{20} 1,4160; найдено *MR* 54,26; вычислено *MR* 54,76

Найдено %: C 25,33; 25,37; H 3,62; 3,61; Cl 36,49; F 19,68; 19,70
$C_6H_{10}SiCl_3F_3O$. Вычислено %: C 24,89; H 3,48; Cl 36,72; F 19,68

---

* Данные опыты выполнялись совместно с Черкаевым и Задорожным [12].
** Опыты 4—5 проводились нами совместно с Одабашян.

5. **1,1,2,2-Тетрафторэтиловый эфир γ-гидроксипропилэтилдихлорсилана $C_2H_5Cl_2SiCH_2CH_2CH_2OCF_2CF_2H$.** Получен в условиях опыта 4 из $C_2H_5SiCl_2H$ и $CH_2 = CHCH_2O - CF_2CF_2H$: т. кип. 75—78° (19 *мм*); d_4^{20} 1,2648; n_D^{20} 1,3955; найдено *MR* 54,49; вычислено *MR* 54,38.

6. **α-Триметилсилилакриловая кислота***. Из 5 *г* магния и 38 *г* α-бромвинилтриметилсилана приготовлен в 150 *мм* тетрагидрофурана гриньяров реагент, который был вылит на 0,5-*кг* дробленой твердой двуокиси углерода. На следующий день содержимое стакана обработано водой и 10%-ной H_2SO_4. Водный слой экстрагирован эфиром. После отгонки эфира и тетрагидрофурана перегонка жидкого остатка под вакуумом дала 18 *г* фракции с т. кип. 97—105° (13 *мм*), которая вскоре закристаллизовалась. После повторной перегонки вещество выкипало при 100—101° (13 *мм*) и сразу закристаллизовывалось. После промывки бензолом α-триметилсилилакриловая кислота обладала т. пл. 50°; выход 64%. Кислотный эквивалент при титровании 0,1 *N* щелочью отвечает расчетному

Найдено %: C 50,28; 50,20; H 8,47; 8,46; Si 19,01; 19,31
$C_6H_{12}SiO_2$. Вычислено %: C 50,00; H 8,33; Si 19,44

Аналогичным образом из β-бромвинилтриметилсилана была получена β-триметилсилилакриловая кислота: выход 46%: n_D^{25} 1,4500; т. пл. 15,5°; т. кип. 113° (13 *мм*).

7. **Аллилметилдихлорсилан $CH_3Cl_2SiCH_2CH = CH_2$.** Смесь из 400 *г* метилдихлорсилана и 220 *г* хлористого аллила пропущена через пустую стеклянную трубку, нагретую до 600°, со скоростью — капля в секунду. При разгонке конденсата на колонке получено 90 *г* аллилметилдихлорсилана с т. кип. 120—121°; n^D_{20} 1,4419: d_4^{20} 1,0780; найдено *MR* 38,50; вычислено *MR* 38,45.

8. **β-Метилдихлорсилилвинилизопропиловый эфир $CH_3Cl_2SiCH = CHOC(CH_3)_2$.** К смеси, состоящей из 12 *г* изопропоксиацетилена и 16,2 *г* метилдихлорсилана, добавлено 1 *мл* 0,1 *N* раствора платинохлористоводородной кислоты в изопропиловом спирте. Нагревание смеси до достижения 145° продолжалось 12 час. После вакуумной перегонки выделено 6,5 *г* β-(метилдихлорсилил)винилизопропилового эфира; т. кип. 48° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4440; d_4^{20} 1,0710; найдено *MR* 49,39; вычислено *MR* 49,32; выход 21%

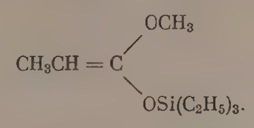
Найдено %: Si 14,25; 14,20; Cl 35,60; 35,50
$C_6H_{12}OCl_2Si$. Вычислено %: Si 14,15 Cl 35,60

9. **β-Метилвинилокситриэтилсилан $CH_3CH = CHOSi(C_2H_5)_3$.** В однолитровую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и защищенную хлоркальциевой трубкой, было взято 112 *г* свежеперегнанного акролеина и 0,5 *мл* 0,1 *N* раствора платинохлористоводородной кислоты в изопропиловом спирте. Затем при непрерывном перемешивании было добавлено 20 *г* $(C_2H_5)_3SiH$ из требующихся по расчету 174 *г*. Температура самопроизвольно поднялась до 35°. При последующем подогревании реакционной смеси на водяной бане до 50—60° температура внутри колбы быстро поднялась до 110°, в результате чего пришлось применить охлаждение. Дальнейшее приливание триэтилсилана проводилось по каплям, причем скорость его регулировалась так, чтобы температура держалась на уровне 45—50°. Завершена была реакция нагреванием в течение часа до 140—160°. Под атмосферным давлением были отогнаны не вошедшие в реакцию акролеин и триэтилсилан. Остаток в количестве 230 *г* был подвергнут разгонке в условиях вакуума 6 *мм*. Было отогнано 160 *г* β-метилвинилокситриэтилсилана с т. кип. 49—50° (6 *мм*).

---

* Опыты 6—8 были проведены Мироновым совместно с Непомниной и Максимовой.

10. α-Метил-β, β-(метокси)(триэтилсилокси)-этилен



В колбу с обратным холодильником и мешалкой было взято 58 *г* триэтилсилана и 0,3 *мл* 0,1 N раствора H_2PtCl_6 в изопропиловом спирте. Затем при перемешивании в течение 30 мин. было добавлено 39 *г* свежеперегнанного метакрилата. Температура реакционной смеси самопроизвольно поднялась до 76°. Реакция была завершена при подогревании до 160°. Продукт реакции в количестве 96 *г* был подвергнут разгонке в условиях вакуума 5 *мм*. Выделено 80 *г* ацеталя с т. кип. 70° (5 *мм*).

ВЫВОДЫ

1. В присутствии H_2PtCl_6 алкилдихлорсиланы присоединяют: $CH{\equiv}CH$, $CH_2 = CH_2$, $CH_2 = CHCH_3$ при температурах 20—60° с почти количественным выходом.

2. В присутствии платиновых катализаторов более высокие выходы продуктов присоединения дают алкилдихлорсиланы, тогда как в присутствии перекисей более высокие выходы показывает силикохлороформ.

3. Конденсацией при 600° алкилдихлорсиланов и силикохлороформа с арил- и алкенилгалогенидами получены ранее не доступные ди- и трихлорсиланы.

4. Впервые синтезированы кремнесодержащие производные бутадиена, акриловых кислот, виниловых эфиров и ацеталей, которые образуют линейные твердые полимеры под атмосферкым давлением.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
4.V.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров и В. Ф. Миронов, Успехи химии 22, 377 (1953); А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и Е. А. Чернышев, Успехи химии 26, 292 (1957).
2. P. George, M. Prober, G. Elliot, Chem. Revs. 56 (1956).
3. К. А. Андрианов, Успехи химии 26, 895 (1957).
4. C. A. Burkhard, R. H. Krieble, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2688 (1947).
5. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Е. Ц. Чуковская, Докл. АН СССР 112, 271 (1957); 113, 120 (1957).
6. Е. А. Чернышев и А. Д. Петров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 630.
7. А. Д. Петров, Ф. В. Миронов и Д. Команич, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 1393; В. Ф. Миронов и А. Д. Петров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, № 6.
8. П. С. Санин и А. Д. Петров, Ж. общ. химии 27, 926 (1957).
9. В. В. Коршак, А. М. Полякова и др. Докл. АН СССР 99, 785 (1954); Ж. общ. химии 26, 1209 (1956); Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 979; Докл. АН СССР 112, 436 (1957); Ж. общ. химии 27, 2445 (1957).
10. Д. Н. Андреев, Б. Н. Долгов и З. Б. Кухарская, Изв. АН СССР Отд. хим. н., 1955, 528.
11. J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barahes, J. Amer. Chem. Soc. 79,974 (1957).
12. В. А. Пономаренко, В. Г. Черкаев, Н. А. Задорожный и А. Д. Петров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 247.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 8

К. В. НИКОНОРОВ и З. Г. СПЕРАНСКАЯ

СИНТЕЗ ОКТААЛКИЛТЕТРААМИДПИРОФОСФАТОВ И ОКТААЛКИЛТЕТРААМИДТИОПИРОФОСФАТОВ

Алкильные эфиры пирофосфорной и тиопирофосфорной кислот, как например, тетраэтилпирофосфат, тетраэтилмоно- и дитиопирофосфаты и др., являются сильными инсектицидами контактного действия [1]. Азотсодержащие производные пирофосфорной кислоты, например октаметилтетраамидпирофосфат, находят применение в качестве инсектицидов внутрирастительного действия [2]. Дальнейшее изучение новых представителей этого класса соединений представляет не только теоретический, но и возможный практический интерес. В данной работе была предпринята попытка получить некоторые алкиламиды пирофосфорной и тиопирофосфорной кислот и испытать их инсектицидные свойства.

Синтез октаалкилтетраамидпирофосфатов и тиопирофосфатов был осуществлен нагреванием хлорангидридов тетраалкилдиамидфосфорной или тиофосфорной кислот с этиловыми эфирами тетраалкилдиамидфосфорной кислоты [3]. Октаэтилтетраамидтиопирофосфат и симметричный тетраметилтетраэтилтетраамидпирофосфат были получены гидролизом хлорангидридов тетраалкилдиамидфосфорной кислоты в присутствии триэтиламина [4]. Константы полученных соединений приведены в таблице.

Вещества, приведенные в таблице, представляют собой высококипящие, почти бесцветные, с острым запахом, жидкости. Они имеют более высокие, по сравнению с октаметилтетраамидпирофосфатом, температуры кипения, коэффициенты преломления и более низкие удельные веса. Полученные соединения обладают инсектицидной активностью внутрирастительного действия.

При определении молекулярных рефракций этого типа соединений наблюдается несовпадение найденных и вычисленных значений: для пирофосфатов $\sim 1{,}7 \div 1{,}8$ единиц, для монотиопирофосфатов в среднем 1,5 единиц (значение AR для фосфора бралось 3,76, для азота, 2,744). По-видимому, в данном случае, как это сделано и для некоторых других [5], значение AR для фосфора или азота должно быть уточнено, но ввиду малого фактического материала и некоторого разброса цифр мы этого сделать не нашли возможным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение октаалкилтетраамидпирофосфатов и октаалкилтетраамидтиопирофосфатов. Хлорангидрид тетраалкилдиамидфосфорной или тиофосфорной кислот смешивался в эквимолекулярных количествах с этиловым эфиром тетраалкилдиамидфосфорной кислоты, и смесь нагревалась в круглодонной колбе с обратным холодильником 12—18 час. при 160—170°. Ход реакции и ее окончание контролировались по выделению хлористого этила, который отбирался на свободном конце обратного холодильника. После того как выделение хлористого этила прекращалось, реакционная масса охлаждалась и перегонялась в вакууме.

Формула соединения	Т. кип. в °С (p в *мм* рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	Выход в %	Содержание P в %		MR	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
$(CH_3)_2N(CH_3)_2N{>}P(=O)-O-P(=O){<}N(CH_3)_2N(C_2H_5)_2$	132—133 (0,04)	1,1067	1,4625	32	19,65 19,60	19,71	78,07	79,54
$(CH_3)_2N(CH_3)_2N{>}P(=O)-O-P(=O){<}N(C_2H_5)_2N(C_2H_5)_2$	156—157 (2)	1,0851	1,4640	47,5	13,21 18,25	18,12	86,96	88,77
$(CH_3)_2N(C_2H_5)_2N{>}P(=O)-O-P(=O){<}N(CH_3)_2N(C_2H_5)_2$	153—155 (2)	1,0831	1,4630	40,9	18,09 18,18	18,12	86,97	87,77
$(CH_3)_2N(C_2H_5)_2N{>}P(=O)-O-P(=O){<}N(C_2H_5)_2N(C_2H_5)_2$	159—160 (1,5)	1,0627	1,4645	54	16,40 16,70	16,75	96,16	98,013
$(C_3H_5)_2N(C_2H_5)_2N{>}P(=O)-O-P(=O){<}N(C_2H_5)_2N(C_2H_5)_2$	174—176 (1)	1,0444	1,4650	30,4	15,58 15,70	15,6	105,505	107,249
$(CH_3)_2N(CH_3)_2N{>}P(=O)-O-P(=S){<}N(CH_3)_2N(C_2H_5)_2$	150—152 (2)	1,1178	1,4912	43,7	19,0 19,03	18,78	85,53	87,03
$(CH_3)_2N(CN_3)_2N{>}P(=O)-O-P(=S){<}N(C_2H_5)_2N(C_2H_5)_2$	128—131 (0,05)	1,0951	1,4928	30	16,98 16,92	17,32	94,97	96,22
$(CH_3)_2N(C_2H_5)N{>}P(=S)-O-P(=O){<}N(C_2H_5)_2N(C_2H_5)_2$	171—172 (1,5)	1,0754	1,4910	46	16,05 16,05	16,05	103,95	105,5
$(C_2H_5)_2N(C_2H_5)_2N{>}P(=S)-O-P(=O){<}N(C_2H_5)_2N(C_2N_5)_2$	159—161 (0,02)	1,0611	1,4900	48,3	15,03 15,11	14,92	112,90	114,73

Октаэтилтетраамидпирофосфат и симметричный тетраметилтетраэтил-тетраамидпирофосфат были получены иначе, а именно: действием воды на хлорангидриды тетраэтилдиамидфосфорной и диметилдиэтилдиамид-фосфорной кислот в присутствии триэтиламина для связывания хлористого водорода. При смешении взятых в реакцию веществ разогревания не наблюдалось. Реакция велась при нагревании (80—90°) и перемешивании смеси в течение 6—7 час. Образовавшаяся густая масса разбавлялась бензином. Солянокислая соль триэтиламина отфильтровывалась, бензин отгонялся и остаток перегонялся в вакууме.

Гексаметилдиэтилтетраамидпирофосфат получен из 36,35 *г* (0,18 *мол*) хлорангидрида диметилдиэтилдиамидфосфорной кислоты и 32,9 *г* (0,18 *мол*) этилового эфира тетраметилдиамидфосфорной кислоты. После нагревания смеси в течение 18 час. при 160—170° и вакуумной перегонки из колбы Арбузова было выделено 18,4 *г* (выход 32% от теорет.) гексаметилдиэтилтетраамидпирофосфата с т. кип. 132—133° (0,04 *мм*); n_D^{20} 1,4625; d_4^{20} 1,1067; найдено *MR* 78,07; вычислено *MR* 79,5

Найдено %: C 38,74; 38,75; H 8,98; 8,90; P 19,65; 19,60
$C_{10}H_{28}O_3N_4P_2$. Вычислено %: C 38,2; H 8,91; P 19,71

Тетраметилтетраэтилтетраамидпирофосфат получен из 16 *г* (0,94 *мол*) хлорангидрида тетраметилдиамидфосфорной кислоты и 22,1 (0,94 *мол*) этилового эфира тетраэтилдиамидфосфорной кислоты. Реакция велась при 160—170° в течение 16 час. После вакуумной перегонки выделено 15,2 *г* (выход 47,5% от теорет.) тетраметилтетраэтилтетраамид-пирофосфата с т. кип. 156—157° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4640; d_4^{20} 1,0851; найдено *MR* 86,96; вычислено *MR* 88,77

Найдено %: C 41,67; 41,50; H 9,63; 9,55; P 18,21; 18,25
$C_{12}H_{32}O_3N_4P_2$. Вычислено %: C 42; H 9,35; P 18,12

Тетраметилтетраэтилтетраамидпирофосфат получен из 20,5 *г* (0,29 *мол*) хлорангидрида диметилдиэтилдиамидофосфорной кислоты, 0,93 *г* (0,052 *мол*) воды и 10,4 *г* (0,103 *мол*) триэтиламина нагреванием смеси при 80° в течение 8 час. После перегонки в вакууме было получено 13,9 *г* (выход 40,9% от теорет.) тетраметилтетраэтилтетраамидпирофосфата с т. кип. 153—155° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4630; d_4^{20} 1,0831; найдено *MR* 86,97; вычислено *MR* 88,77

Найдено %: C 41,70; 41,50; H 9,30; 9,28; P 18,09; 18,18
$C_{12}H_{32}O_3N_4P_2$. Вычислено %: C 42; H 9,35; P 18,12

Диметилгексаэтилтетраамидпирофосфат получен из 19,85 *г* (0,1 *мол*) хлорангидрида диметилдиэтилдиамидфосфорной кислоты и 23,6 *г* (0,1 *мол*) этилового эфира тетраэтилдиамидфосфорной кислоты. Смесь нагревалась 16 час. при 160°. После вакуумной разгонки выделено 20 *г* (выход 54% от теорет.) диметилгексаэтилтетраамидпирофосфата с т. кип. 159—160° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4645; d_4^{20} 1,0627; найдено *MR* 96,16; вычислено *MR* 98,013

Найдено %: C 45,33; 45,43; H 9,89; 9,80; P 16,40; 16,70
$C_{14}H_{36}O_3N_4P_2$. Вычислено %: C 45,3; H 9,75; P 16,75

Октаэтилтетраамидпирофосфат получен из 45,3 *г* (0,2 *мол*) хлорангидрида тетраэтилдиамидфосфорной кислоты, 1,8 *г* (0,1 *мол*) воды и 20,2 *г* (0,2 *мол*) триэтиламина. После удаления солянокислой соли триэтиламина остаток бензина был перегнан в вакууме. Выделено 16 *г* (выход 40% от теорет.) октаэтилтетраамидпирофосфата с т. кип. 174—176° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4650; d_4^{20} 1,0444; найдено *MR* 105,505; вычислено *MR* 107,249

Найдено %: P 15,58; 15,70
$C_{16}H_{10}O_3N_4P_2$. Вычислено %: P 15,60

Гексаметилдиэтилтетраамидтиопирофосфат олучен из 40,7 *г* (0,19 *мол*) хлорангидрида диметилдиэтилдиамидтиоосфорной кислоты и 34,2 *г* (0,2 *мол*) этилового эфира тетраметилдиамидосфорной кислоты нагреванием при 170° в течение 18 час. После вакуумой перегонки выделено 27,3 *г* (выход 43,7% от теорет.); n_D^{20} 1,4912; d_4^{20} 1,1178; найдено *MR* 85,53; вычислено *MR* 87,03

Найдено %: P 19,0; 19,03
$C_{10}H_{28}O_2N_4P_2S$. Вычислено %: P 18,78

Тетраметилтетраэтилтетраамидтиопирофосфат получен из 24,25 *г* (0,1 *мол*) хлорангидрида тетраэтилдиамидтиофосорной кислоты и 18,0 *г* (0,1 *мол*) этилового эфира тетраметилдиамидфосорной кислоты нагреванием при 170° в продолжение 18 час. После разонки в вакууме выделено 10,8 *г* (выход 30% от теорет.) тетраметилтетрагилтетраамидтиопирофосфата с т. кип. 128—131° (0,05 *мм*); n_D^{20} 1,4928; d_4^{20} 1,0951; найдено *MR* 94,97; вычислено *MR* 96,22

Найдено %: C 40,37; 40,56; H 9,07; 9,09; P 16,98; 16,92
$C_{12}H_{32}O_2N_4P_2S$. Вычислено %: C 40,22; H 8,92; P 17,32

Диметилгексаэтилтетраамидтиопирофосфат олучен нагреванием из 16,25 *г* (0,078 *мол*) хлорангидрида диметилдиэтилиамидтиофосфорной кислоты и 17,85 *г* (0,075 *мол*) этилового эфира тетратилдиамидфосфорной кислоты при 170° в продолжение 24 час. После ерегонки в вакууме выделено 13,2 *г* (выход 46% от теорет.) диметилексаэтилтетраамидтиопирофосфата с т. кип. 171—172° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4910; d_4^{20} 1,0754; найдено *MR* 103,95; вычислено *MR* 105,5

Найдено %: C 43,43; 43,36; H 9,38; 9,36; P 16,05; 16,05
$C_{14}H_{36}O_2N_4P_2S$. Вычислено %: C 43,5; H 9,33; P 16,05

Октаэтилтетраамидтиопирофосфат получен нагреванием в течение 17 час. 24,25 *г* (0,1 *мол*) хлорангидрида тетраэтилдимидтиофосфорной кислоты и 23,6 *г* (0,1 *мол*) этилового эфира тетраэтилиамидфосфорной кислоты. После вакуум-перегонки выделено 20 *г* (выод 48,3% от теорет.) октаэтилтетраамидтиопирофосфата с т. кип. 159—61° (0,02 *мм*); n_D^{20} 1,4900; d_4^{20} 1,0611; найдено *MR* 112,90; вычислено *MR* 114,73

Найдено %: P 15,03; 15,11
$C_{16}H_{40}O_2N_4P_2S$. Вычислено %: P 14,92

ВЫВОДЫ

Осуществлен синтез девяти азотсодержащих аналогов пирофосфорной и тиопирофосфорной кислот и изучены их некоторые свойства.

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала АН СССР

Поступило
17.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Покровский, Тр. Казанск. фил. АН СССР, серия хим. наук, № 2, 37 (1956); Н. Н. Мельников, Успехи химии 22, вып. 3, 253 (1953).
2. Е. А. Покровский и П. И. Митрофанов, Тр. научн. ин-та по удобрениям и инсектофунгисидам им. Самойлова, вып. 154, 1955; Е. Н. Козлова, А. А. Смирнов и В. Г. Стативкин, Хлопководство, № 10 (1955).
3. G. Schrader, Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphor-Verbindungen, Weinheim, 1951.
4. A. Toy, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3883 (1948).
5. G. M. Kosolapoff, R. M. Watson, J. Amer. Chem. Soc. 73, 9, 4101 (1951); G. M. Kosolapoff, L. B. Tayne, J. Organ. Chem. 21, 4, 413 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 8

А. Ф. НИКОЛАЕВ, С. Н. УШАКОВ и М. Э. РОЗЕНБЕРГ

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 4. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛФТАЛИМИДА

В литературе не имеется достаточных сведений о полимеризации винил-фталимида. В американском патенте 1942 г. [1] сообщается, что винил-фталимид способен полимеризоваться в блоке в присутствии перекисей. Без катализатора полимеризации не наблюдается, и лишь при температур 200° происходит медленное образование полимера. В другом патенте [2 указывается на способность винилфталимида полимеризоваться эмульсии.

В 1944 г. появилась первая статья [3], в которой был описан спосо получения поливинилфталимида в блоке с выходом 61%. Процесс бы осуществлен при температуре 100° в течение 24 час. в присутствии 0,5% перекиси бензоила (ПБ). Полученный прозрачный полимер оранжевог цвета имел температуру размягчения, по Деннису [4], 232° и рас творялся лишь в феноле и диметилформамиде. В другой статье [5] при водится описание полимеризации винилфталимида в растворителе. В ка честве последнего употреблялась смесь 85 частей этиленхлорида и 15 ча стей метанола. Процесс полимеризации в присутствии 0,5% пер киси бензоила длился 40 час., и полимер выделялся из раствора в вид белого хрупкого волокнистого продукта осаждением спиртом. Целью указанных работ являлось получение полимера винилфталимида дл дальнейшего превращения его в поливиниламин путем омыления фтал имидных групп.

В настоящей работе описывается полимеризация винилфталимид в блоке и растворителе и приводятся данные о некоторых свойствах по лимера.

П о л и м е р и з а ц и я в б л о к е. Опыты по полимеризации ви нилфталимида в блоке проводились при температуре 85° в присутстви инициаторов: перекиси бензоила и α, α'-азодиизобутиронитрила (АН Уже первые опыты (фиг. 1, кривая *1*) показали, что в присутствии 0,5% ПБ винилфталимид быстро полимеризуется с образованием прозрач ного твердого полимера. За первый час реакция проходит почти на 80% и в дальнейшем протекает с небольшой скоростью. При высокой скорост полимеризации должно выделяться значительное количество тепла, при водящее к резкому повышению температуры полимеризационной смеси и вследствие этого — к быстрому распаду инициатора. Мы измерили по вышение температуры полимеризационной смеси в ампуле. Для характе ристики этого явления винилфталимид в количестве 1 *г* с различным со держанием инициатора (ПБ) загружался в ампулы, закрывающиеся при тертой пробкой с впаянным в нее термометром. Ампулы погружалис в водяной термостат и после достижения температуры термостата (85± ±0,1°) через каждые 15 сек. отмечалось изменение температуры в ампул Аналогичный метод применялся в ряде других исследований [6].

Данные опытов, представленные на фиг. 2, свидетельствуют о большо экзотермичности процесса и высокой скорости полимеризации в начал

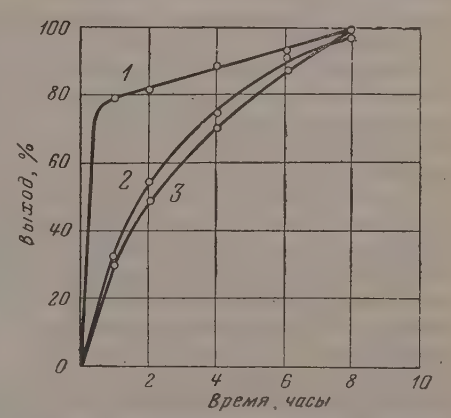
ый момент при концентрации перекиси бензоила свыше 0,1%. Влияние онцентрации инициатора на выход полимера и его молекулярный вес характеристическую вязкость) представлено в табл. 1.

Таблица 1

Влияние концентрации инициатора на скорость полимеризации винилфталимида при 85°

№ опыта	Количество ПБ в %	Выход полимера, в %	Характеристическая вязкость [η]	Скорость полимеризации в %
Продолжительность полимеризации 6 мин.				
1	1	60,0	0,075	10,00
2	0,5	41,5	0,195	6,91
3	0,25	31,0	0,245	5,16
Продолжительность полимеризации 30 мин.				
4	1	69,0	0,390	2,30
5	0,5	52,0	0,525	1,73
6	0,25	36,0	0,700	1,20
7	0,1	21,5	0,990	0,71
8	0,05	17,5	1,200	0,58
9	0,01	9,0	1,235	0,30

Из табл. 1 видно, что молекулярный вес полимера увеличивается с длительностью полимеризации и полимер с $[\eta] \geqslant 1,0$ образуется при концентрации перекиси бензоила меньше 0,1%. Было замечено, что при длительной олимеризации винилфталимида в блоке и выходе полимера свыше 75—0% поливинилфталимид получается нерастворимым. Кроме того, сушка ереосажденного из растворителя олимера при температуре свыше 110° или прессование порошка полимера, высушенного при 0—70°, например, в течение 10 мин. при давлении 300 *кг/см²* и емпературе 250—280°, также риводит к частичной потере растворимости.



Фиг. 1. Зависимость выхода поливинилфталимида от продолжительности полимеризации и природы инициатора при 85°: *1* — инициатор ПБ 0,5%; *2* — инициатор ПБ 0,05%; *3* — инициатор АН 0,05%

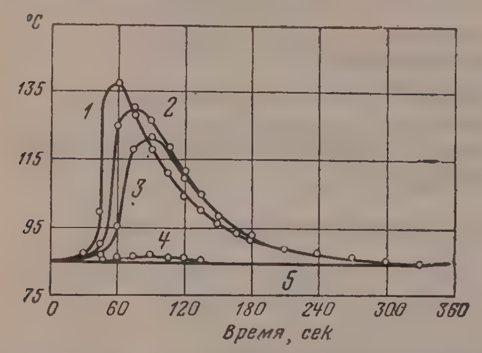
Указанные факты свидетельствуют о наличии вторичных процессов [7] как при полимеризации инилфталимида в блоке, так и в олимере при повышенных температурах. При этом наблюдается астичная потеря растворимости, ызываемая, по-видимому, сшиванием полимерных цепей. Процесс тот, вероятно происходит вследтвие раскрытия фталимидного ольца и образования мостичных вязей между макромолекулами.

Из фиг. 3 видно, что скорость полимеризации, наблюдаемая экспериментально, прямо пропорциональна корню квадратному из концентрации нициатора при постоянной концентрации мономера

$$v = AC^{1/2},$$

де v — скорость полимеризации; A — постоянная; c — концентрация нициатора.

Прямые линии такой зависимости проходят через начало координат и это указывает на то, что без инициатора в условиях реакции образования поливинилфталимида не происходит и что скорость в начальный момент полимеризации при любой концентрации инициатора является наибольшей по сравнению со средней скоростью процесса.

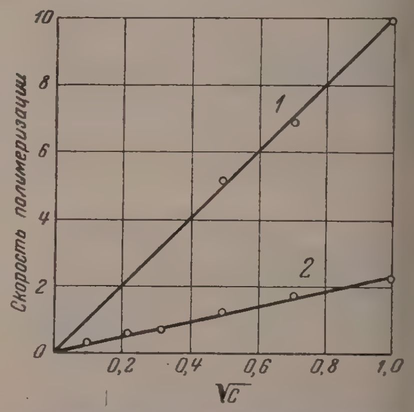


Фиг. 2. Температурные кривые полимеризации винилфталимида: *1* — ПБ 1%; *2* — ПБ 0,5%; *3* — ПБ 0,25%; *4* — ПБ 0,1%; *5* — температура термостата

Сравнение скоростей полимеризации винилфталимида в присутствии небольшого количества (0,05%) ПБ и АН, приведенное на фиг. 1 (кривые *2* и *3*), показывает, что при указанной концентрации инициаторов скорость процесса почти одинакова в обоих случаях. 100%-ное образование полимера происходит через 8 час. Но при больших концентрациях инициаторов, например 0,5% и 1%, было замечено, что в присутствии АН полимер образуется с большей скоростью и более высокого молекулярного веса, чем в присутствии ПБ. Так, например, при 85° через 6 мин. выход полимера в присутствии АН составляет 76%, $[\eta] = 0{,}33$, вместо 60% и $[\eta] = 0{,}075$ соответственно в присутствии ПБ (1%).

Аналогичное обстоятельство было отмечено для некоторых мономеров, например винилацетата [8], но не для метилметакрилата. Почти одинаковое воздействие ПБ и АН на скорость полимеризации винилфталимида при очень малых концентрациях инициаторов и различная интенсивность их воздействия при больших концентрациях требует дополнительного изучения на других мономерах.

Полимеризация в растворителе. В качестве растворителей были взяты метанол, бензол, толуол, дихлорэтан и метиленхлорид. Полимеризация проводилась в ампулах при весовом соотношении мономер: растворитель = 1 : 2, температуре 65° в присутствии 0,5% перекиси бензоила. Данные опытов, представленные в табл. 2, свидетельствуют о том, что бензол является менее активным переносчиком цепи, так как полимер в нем получается с большим молекулярным весом, чем в других растворителях. Поливинилфталимид по мере образования выпадает из бензола и метанола в виде белого порошка. В метиленхлориде и дихлорэтане полимер находится в растворе.



Фиг. 3. Зависимость скорости полимеризации винилфталимида в блоке при 85° от корня квадратного из концентрации инициатора: *1* — средняя скорость в первые 6 мин.; *2* — средняя скорость в первые 30 мин.

Более подробно исследовалась реакция полимеризации винилфталимида в бензоле при температурах 50 и 65° и 0,5% инициатора (ПБ или АН). Данные опытов представлены в табл. 3.

Из данных табл. 3 видно, что при весовом соотношении винилфталимида к бензолу 1 : 1 полимеризация протекает с максимальной скоростью и полимер получается с наибольшим молекулярным весом. При всех других исследованных соотношениях полимер образуется с меньшей скоростью и имеет меньший молекулярный вес. Эти неоднократно воспроизводимые данные свидетельствуют о специфическом влиянии бензола на процесс полимеризации винилфталимида. Наблюдаемая зависимость не может быть объяснена только с точки зрения механизма передачи цепи бензолом. При полимеризации винилфталимида в бензоле, видимо, происходит их совместная полимеризация, подобно уже описанной системе винилацетат—бензол [9]. Некоторым указанием на это является содержание азота в полимере, полученном при весовом соотношении винилфталимид : бензол 0,25, равное 7,45%, тогда как в чистом поливинилфталимиде должно содержаться азота 8,09%. Окончательный вывод по этому вопросу можно сделать после дополнительного изучения системы винилфталимидбензол.

Таблица 2

Полимеризация винилфталимида в различных растворителях при 65°

Растворители	Выход полимера в %		[η]*
	3 час.	6 час.	
Метанол	10,0	29,7	0,075
Метиленхлорид	20,6	53,1	0,120
Толуол	18,5	38,0	0,165
Дихлорэтан	28,1	61,5	0,180
Бензол	24,5	56,7	0,420

* [η] определялась для 6-часового полимера.

Опыты по полимеризации винилфталимида в бензоле показывают, что скорость процесса в присутствии 0,5% АН, в отличие от скорости процесса в присутствии 0,5% ПБ, выше даже при более низкой температуре (50° вместо 65°). Полимер образуется с большим молекулярным весом.

Таблица 3

Полимеризация винилфталимида в растворе

Весовое соотношение винилфталимид: бензол	Температура реакции в °C	Инициатор 0,5%	Выход полимера в %			[η]*
			3 час.	6 час.	9 час.	
2,0	50	АН	45,0	63,0	79,0	0,600
1,0	50	АН	46,0	85,7	94,0	0,855
0,5	50	АН	43,0	82,2	92,0	0,540
0,25	50	АН	16,5	27,0	37,3	0,420
2,0	65	ПБ	28,1	41,2	55,0	0,223
1,0	65	ПБ	65,2	78,2	84,3	0,450
0,5	65	ПБ	34,5	50,1	66,0	0,430

* [η] определялась для 9-часового полимера.

Таблица 4

Некоторые свойства поливинилфталимида

Способ полимеризации			[η]	Температура размягчения в °C	Теплостойкость по Вика в °C	Твердость по Бриннелю в кг/мм²	Водопоглощение за 24 час в %
система	температура в °C	ПБ в %					
20-ный раствор в дихлорэтане	65	0,5	0,165	230	—	—	—
50%-ный раствор в бензоле	65	0,5АН	0,525	245	198	22—23	0,38
В блоке	85	1,0	0,390	240	—	—	—
»	85	0,5	0,475	245	198	—	—
»	85	0,05	1,361	251	—	—	—

В табл. 4 приведены некоторые свойства поливинилфталимида, полученного различными методами в присутствии ПБ и АН.

Поливинилфталимид растворяется в феноле, диметилформамиде и метиленхлориде, набухает в хлорированных углеводородах (хлороформе, дихлорэтане).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Винилфталимид был синтезирован и очищен по описанной нами методике [10]. Перекись бензоила и азодиизобутиронитрил перед применением перекристаллизовывались из метанола и высушивались до постоянного веса при температуре 20° и остаточном давлении 10 *мм*. Растворители после сушки очищались перегонкой и стандартизировались по температуре кипения и показателю преломления (табл. 5).

Таблица 5

Константы растворителей

Растворители	Т. кип. в °C	n_D^{20}
Метанол	64,5	1,3305
Бензол	80,0	1,5018
Дихлорэтан	83,3	1,4440
Метиленхлорид	40,0	1,4235
Толуол	110,3	1,4960

Проведение процесса полимеризации в стеклянных ампулах проводилось по известной методике [11]. Очистка поливинилфталимида осуществлялась двукратным осаждением раствора полимера в метиленхлориде метанолом. Сушка продукта производилась в вакуум-шкафу при 60° (10 *мм*). Относительная вязкость 0,2%-ного раствора полимера в метиленхлориде определялась при 20° в вискозиметре Оствальда и пересчитывалась на характеристическую вязкость [η] по восьмой формуле Биллмейера [12], хорошо согласующейся с известным графическим методом нахождения [η].

ВЫВОДЫ

1. Охарактеризована зависимость скорости полимеризации винилфталимида и молекулярного веса полимера от условий полимеризации в блоке и в растворе в присутствии перекиси бензоила и азодиизобутиронитрила. Полимер винилфталимида с наибольшим молекулярным весом и более высокой температурой размягчения (245—251°) получается в блоке при концентрации инициатора менее 0,1% и температуре полимерзации 85° и в растворителе при 50 и 65° при концентрации инициатора менее 0,5%.
2. Порошкообразный поливинилфталимид, пригодный для дальнейшей переработки, получается при полимеризации мономера в бензоле.
3. Полученный полимер обладает достаточной твердостью, высокой теплостойкостью (198° по Вика) и ограниченной растворимостью в органических веществах.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступило
11.1.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Ам. пат. 2276840 (1942).
2. Брит. пат. 586796 (1947).
3. G. Jones, J. Zomlefer, K. Hawkins, J. Organ. Chem., 9, 500 (1944).
4. L. Dennis, R. Shelton, J. Amer. Chem. Soc. 52, 3128 (1930).
5. D. Reynolds, W. Kenyon, J. Amer. Chem. Soc. 69, 911 (1947).
6. J. Lal, R. Ggeen, J. Polymer Sci. 17, 403 (1955).
7. С. Е. Бреслер и С. Я. Френкель, Ж. техн. физ. 25, 2163 (1955).
8. S. Okamura, T. Motoyama, J. Polymer. Sci. 17, 429 (1955).
9. W. Stockmayer, L. Peebles, J. Amer. Chem. Soc. 75, 2278 (1953).
10. А. Ф. Николаев и С. Н. Ушаков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 1235.
11. С. Н. Ушаков и А. Ф. Николаев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 83.
12. R. Billmeyer, J. Polymer Sci. 4, 83 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 8

С. Д. РАЗУМОВСКИЙ и С. С. МЕДВЕДЕВ

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ГИДРОПЕРЕКИСИ КУМОЛА С ТРИЭТИЛЕНТЕТРААМИНОМ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В последнее время широкое применение в производстве высокомолекулярных продуктов нашли методы возбуждения радикальных процессов окислительно-восстановительными реакциями. Обычно наиболее распространенным окислительным компонентом являются перекисные соединения. Очень подходящими восстановителями для процессов эмульсионной полимеризации оказались полиэтиленполиамины общей формулы

$$NH_2 - (C_2H_4NH)_x - H$$

Установлено, что полиэтиленполиамины хорошо возбуждают полимеризацию в эмульсиях бутадиена и стирола [1,2]. Наибольшей активностью обладают амины, имеющие в составе своей молекулы аминогруппы различных степеней замещения (первичную и вторичную или первичную и третичную), которые отделены друг от друга не более чем двумя атомами углерода [3]. В органических средах взаимодействие между аминами и перекисями изучено довольно подробно в работах Гамбарьяна [4], Хорнера с сотрудниками [5], Грабака [6], Имото с сотрудниками [7]. Реакции полиаминов и перекисей в водных растворах изучены хуже. Орр и Вильямс [8,9] установили, что реакция гидроперекиси кумола (ГПК) и триэтилентетраамина, а также некоторых их гомологов имеет первый порядок по перекиси, нулевой — по амину и значительно ускоряется в присутствии ионов железа; они изучили влияние pH раствора и подробно рассмотрели образование комплексов амин—железо. В работе предполагается, что чистые полиамин и гидроперекись не реагируют между собой, а комплекс железа с амином становится способным к такой реакции за счет активации связи N — H. Амин не обладает способностью восстанавливать окисное железо в закисное.

Авторы [8,9] предполагают, что первая стадия реакции выражается следующим уравнением:

$$ROOH + [RNH_2Fe^{++}] \rightarrow RO^{\cdot} + H_2O + R\dot{N}H + Fe^{++}.$$

Затем Fe^{++} вступает в новый комплекс, который может опять участвовать в реакции. Существующие работы не полностью объясняли роль железа в реакции и зависимость скорости от его концентрации. Также было интересно провести более полное кинетическое исследование реакции между ГПК и полиамином. Для выяснения этих вопросов была проведена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидроперекись кумола получалась из 40%-ного раствора в α-кумоле переосаждением в виде натриевой соли, согласно описанным методикам [10]. В работе применялся продукт, содержащий 96—98% активной перекиси.

Триэтилтетраамин очищался разгонкой технического продукта. Перегонка производилась при остаточном давлении 3 *мм*. Отбиралась фракция с т. кип. 102—103,0°; n_D^{20}1,4958. Литературные данные [11]; n_4^{20}1,4951.

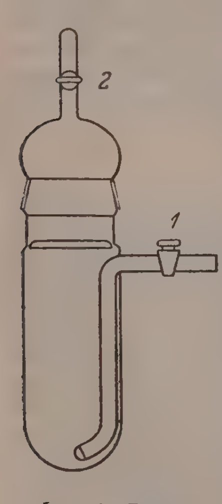
Сульфат железа $FeSO_4$ — соль, имеющая степень чистоты и. д. а., переосаждалась дважды из водного раствора для удаления окисленной части и сушилась под вакуумом. Соль содержит 99,5% железа от теорет.

Сульфат окисного железа $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ применялся в виде препарата ч. д. а. Соль содержит 100,3% железа от теорет.

В опытах применялась дистиллированная вода, перегнанная вторично в присутствии щелочного раствора перманганата.

Методы эксперимента

Для работы использовался стеклянный сосуд или реактор специального устройства, позволяющий проводить опыты в атмосфере азота, который тщательно очищался от кислорода при помощи медно-аммиачного раствора. Устройство реактора видно из фиг. 1. Азот подавался через кран *1*. Отвод с краном *2* служил для создания вакуума и отбора проб. Для отбора пробы реактор вынимался из термостата, переворачивался и нужное количество раствора отбиралось через кран *2* при постоянном доступе азота в реактор через кран *1*.



Фиг. 1. Реактор

Анализ гидроперекиси кумола производился методом восстановления на капельном ртутном электроде. Использовался микрополярограф системы Гейровского. Полярографическая ячейка имела приспособление для продувания азота через исследуемый раствор. В качестве фона использовалась 0,05 *N* HCl, так как в кислой среде реакция ГПК с полиамином практически не идет, а ГПК хорошо определяется. Для подавления кислородных максимумов использовался 0,5%-ный раствор желатины. В ряде опытов фоном служил 0,1 *N* раствор хлорида натрия. Определение ГПК производилось по предельному току, который достигается при потенциале —0,32 *V*.

Колориметрические определения производились на универсальном фотометре типа ФМ-1 путем сравнения окраски исследуемого раствора с набором эталонных растворов, имеющих разную концентрацию ионов железа. Закисный ион железа определялся в виде комплекса с *о*-фенантролином. Анализ амина не производился.

Результаты опытов

Опытами по изучению реакции взаимодействия гидроперекиси кумола (ГПК) с триэтилентетрамином в водных растворах установлено, что реакция идет с большой скоростью при небольших концентрациях солей железа порядка 10^{-6} *мол/л*. Замена трехвалентного железа на двухвалентное не влияет на скорость реакции, если общая концентрация железа в растворе не изменяется. Скорость взаимодействия между ГПК и полиамином сильно зависит от условий приготовления и хранения растворов солей железа. При хранении растворов железа, имеющих концентрацию $4{,}23 \cdot 10^{-4}$ *мол/л* или ниже, их активность понижалась примерно в три раза в течение первых 2—3 час. Спустя сутки изменений в активности катализирующего действия не наблюдается при хранении до трех месяцев. В дальнейшем изложении такие растворы солей железа мы будем называть «стоявшими».

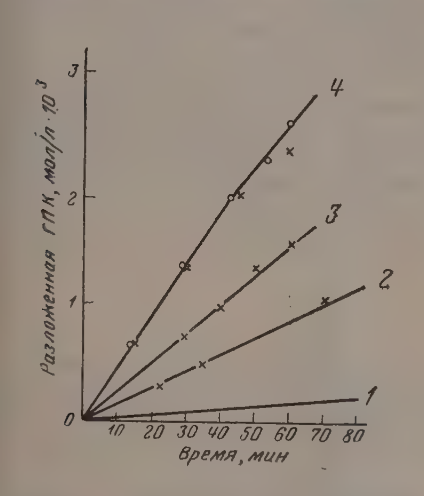
Известно, что водные растворы солей железа не являются стабильными; при хранении они меняют свою окраску, проводимость; концентрация

иона железа в растворе понижается [12]. Изучение проведения разбавленных растворов железа показало, что наблюдаемые изменения связаны с гидролизом солей, скорость которого зависит от концентрации соли, pH и ионной силы раствора [8]. Для хлоридов окисного железа найдено, что скорость гидролиза меняется с $14{,}0 \cdot 10^{-6}$ до $0{,}014 \cdot 10^{-6}$ *мол/л.мин* при изменении концентрации от $0{,}133 \cdot 10^{-3}$ до $3{,}33 \cdot 10^{-3}$ *мол/л* [13]. Из сказанного следует, что каталитическая активность солей железа существенно связана с явлением гидролиза.

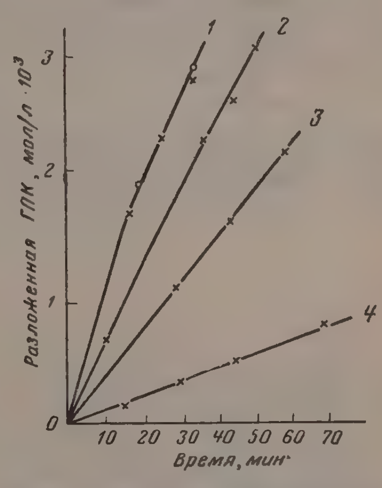
Установлено, что при хранении растворов сульфата окисного железа в концентрации $4{,}23 \cdot 10^{-3}$ *мол/л* и выше в течение трех месяцев сохраняется состояние наибольшей активности каталитического действия в реакции ГПК — полиамин. Выше было показано, что при увеличении концентрации соли скорость гидролиза сильно замедляется. Поэтому мы имеем дело с системой, которая в условиях опыта не находится в равновесном состоянии. При разбавлении таких растворов возможно ускорение протекания гидролиза, о котором можно судить по падению активности катализирующего действия.

Опыты с растворами «стоявшего» железа

В этих опытах концентрации ГПК, амина и железа были различные, что позволило выяснить зависимость скорости реакции от начальных концентраций всех компонентов реакции. Результаты опытов представлены на фиг. 2—4. Из фиг. 2—4 видно, что скорость реакции зависит от началь-



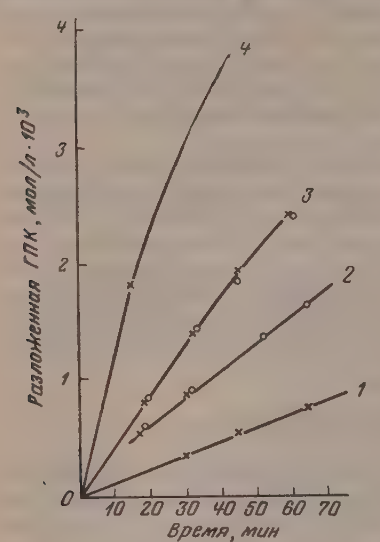
Фиг. 2. Влияние концентрации сульфата железа на скорость реакции при 25° и концентрациях в *мол / л*: ГПК $0{,}59 \cdot 10^{-2}$; полиамина $1{,}22 \cdot 10^{-2}$; $Fe_2(SO_4)_3$: *1* — 0; *2* — $2{,}23 \cdot 10^{-6}$; *3* — $4{,}74 \cdot 10^{-6}$; *4* — 9,46 — $47{,}3 \cdot 10^{-6}$



Фиг. 3. Влияние концентрации амина на скорость реакции при 25° и концентрациях в *мол / л*: ГПК $0{,}59 \cdot 10^{-2}$ $Fe_2(SO_4)_3$; $9{,}48 \cdot 10^{-6}$; амина: *1* — $3{,}60 \cdot 10^{-2}$; *2* — $2{,}40 \cdot 10^{-2}$; *3* — $1{,}22 \cdot 10^{-2}$; *4* — $0{,}24 \cdot 10^{-2}$

ных концентраций реагирующих компонентов. Изучение этой зависимости показывает, что наблюдается первый порядок относительно всех компонентов реакции: ГПК, амина и железа. В этой связи необходимо отметить, что при концентрации выше $9{,}46 \cdot 10^{-6}$ *мол/л* скорость реакции не зависит от количества добавленной соли железа (фиг. 2), при этом наблюдается выпадение гидроокиси железа. Анализ растворов показал, что концентрация железа в них не превышает $9{,}46 \cdot 10^{-6}$ *мол/л* независимо от количества добавленной соли. В присутствии триэтилентетраамина pH раствора равен

11,1, поэтому возможно, что концентрация $9{,}46 \cdot 10^{-6}$ *мол/л* есть предельная концентрация солей железа при данных условиях, выше которой железо начинает выпадать в виде гидроокиси.



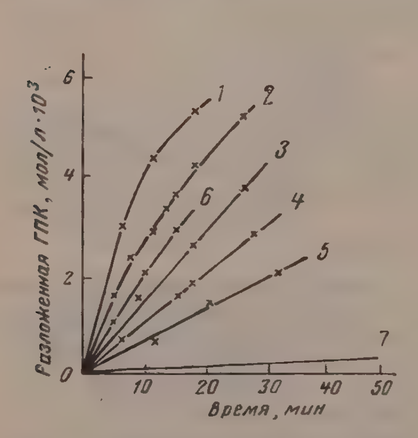
Фиг. 4. Влияние концентрации гидроперекиси на скорость реакции при 25° и концентрациях в *мол / л*: $Fe_2(SO_4)_3$ $9{,}48 \cdot 10^{-6}$; амина $1{,}22 \cdot 10^{-2}$, ГПК: *1* — $0{,}15 \cdot 10^{-2}$; *2* — $0{,}30 \cdot 10^{-2}$; *3* — $0{,}59 \cdot 10^{-2}$; *4* — $1{,}17 \cdot 10^{-2}$

Была изучена зависимость скорости реакции от температуры. По этим данным рассчитана суммарная энергия активации реакции, которая равна 10,3 *ккал/мол*.

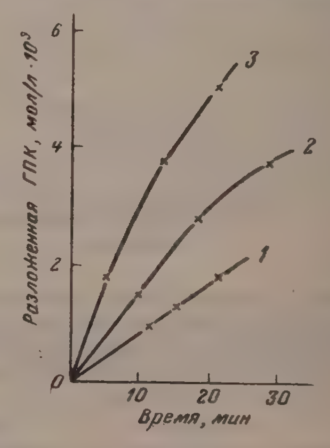
Применение свежеприготовленных растворов железа

Применявшиеся в опытах концентрации железа были в тысячу раз менее тех, при которых обеспечивается постоянство каталитической активности в течение длительного времени. Поэтому изучение реакции в присутствии солей железа, не успевших гидролизоваться, представляло большие трудности.

Путем строгого соблюдения принятого способа смешения компонентов, в котором железо дозируется последним, удалось получить воспроизводимые результаты и изучить влияние каждого компонента реакции на ее скорость. Зависимость скорости реакции от начальных концентраций железа, амина и ГПК представлена на фиг. 5—7. Полученные зависимости более сложны, чем изученные для «стоявших» растворов железа. Порядок реакции по железу меняется скачкообразно при концентрации



Фиг. 5. Зависимость скорости реакции от концентрации железа при 20° и концентрация в *мол / л*: ГПК — $0{,}68 \cdot 10^{-2}$; амина—$1{,}96 \cdot 10^{-2}$; $Fe_2(SO_4)_3$; *1*—$21{,}3 \cdot 10^{-6}$; *2*—$13{,}2 \cdot 10^{-6}$; *3*—$5{,}30 \cdot 10^{-6}$; *4*—$2{,}12 \cdot 10^{-6}$; *5* — $1{,}06 \cdot 20^{-6}$; *6* — $8{,}51 \cdot 10^{-6}$, *7* — 0

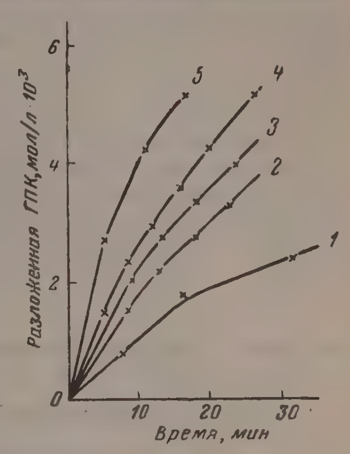


Фиг. 6. Влияние концентрации ГПК на скорость реакции ГПК — амин при 20° и концентрациях в *мол / л*: амина $1{,}96 \cdot 10^{-2}$; $Fe_2(SO_4)_3$ $4{,}23 \cdot 10^{-6}$; ГПК: *1* — $0{,}30 \cdot 10^{-2}$; *2* — $0{,}68 \cdot 10^{-2}$; *3* — $1{,}08 \cdot 10^{-2}$

$8{,}0 \cdot 10^{-6}$ *мол/л* от 0,52 до 0,86. Скорость реакции постепенно нарастает с увеличением концентрации железа до неизмеримо больших значений. Не

существует предельной скорости, характерной для «стоявших» растворов железа. Реакция имеет первый порядок по гидроперекиси и 0,6 по амину в изученном интервале концентраций. Из зависимости скорости реакции от температуры была подсчитана суммарная энергия активации реакции; она равна 4,5 *ккал/мол.*

Большой интерес представляла оценка доли ГПК, которая распадается по цепному механизму под действием радикалов, образующихся в первичной реакции между ГПК и полиамином. Опыты с применением окиси азота показали, что в водных растворах в атмосфере инертного газа NO очень энергично разрушает ГПК и в отсутствие амина. Применение водорастворимых мономеров также не привело к положительным результатам. Часто применявшийся ранее метилметакрилат [8] на ранних стадиях реакции полимеризуется и выпадает из раствора, увлекая с собой значительные количества ГПК, чем сильно затрудняет изучение реакции. Указанные причины не позволили нам оценить возможную долю цепного распада.



Фиг. 7. Зависимость скорости реакции от начальной концентрации амина при 20° и концентрациях в *мол / л*: ГПК $0{,}68 \cdot 10^{-2}$; $Fe_2(SO_4)_3$ $13{,}20 \cdot 10^{-6}$; амина: *1* — $0{,}25 \cdot 10^{-2}$; *2* — $0{,}49 \cdot 10^{-2}$; *3* — $0{,}98 \cdot 10^{-2}$; *4* — $1{,}96 \cdot 10^{-2}$; *5* — $3{,}92 \cdot 10^{-2}$

Ранее указывалось на большое влияние солей железа в реакции между ГПК и полиамином. В отсутствие солей железа скорость реакции очень мала. Если к такому раствору добавить немного вещества, дающего прочный комплекс с железом, как, например, этилендиаминтетраацетат натрия, константа диссоциации которого 10^{-39}, то взаимодействия амина и ГПК не наблюдается в течение долгого времени (последний анализ сделан через трое суток). Из этого можно сделать вывод, что взаимодействие ГПК и амина не происходит при полном отсутствии ионов железа.

* * *

Для изучения восстановительного действия триэтилентетраамина водные растворы амина и сульфата окисного железа исследовались на содержание иона закисного железа. Опыты проводились как в кислой, так и в щелочной средах. В кислой среде применялись в качестве реактивов на двухвалентный ион красная кровяная соль и *о*-фенантролин, дающие с ним окрашенные соединения. В щелочной среде применялся для открытия закисного иона диметилглиоксим [14]. Во всех случаях обнаружено образование характерно окрашенных комплексов, указывающих на присутствие в системе иона двухвалентного железа. В кислой среде процесс восстановления замедляется. Кроме того, наблюдается исчезновение окраски роданидного комплекса с ионом трехвалентного железа в кислой среде при добавлении амина. Если к этой системе прибавить перекись водорода, окраска возникает вновь. По

Таблица 1

Концентрация $Fe_2(SO_4)_3$ в *мол/л*·10^{-5}	Концентрация амина в *мол/л*·10^{-4}	Обнаружено Fe^{++} в *мол/л*·10^{-5}
3,38	4	1,05
3,38	4	1,15
3,38	6,4	1,90

интенсивности окраски образующегося комплекса Fe^{++} — *о*-фенантролин в кислой среде колориметрически оценивалось количество образовавшегося закисного железа. Данные опытов приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что изменение в концентрации амина вызывает изменения в концентрации образующегося восстановленного иона железа. Увеличение содержания окисной соли также приводит к увеличению концентрации закисных ионов. По-видимому, мы имеем дело с равновесной реакцией, которая может сильно зависеть от pH раствора. Количественное изучение реакции восстановления в щелочной среде не производилось ввиду значительных экспериментальных трудностей.

Качественное исследование продуктов реакции производилось методами, описанными в литературе [15]. Для анализа раствор, содержащий продукты реакции, разгонялся при пониженном давлении. Во фракции легколетучих органических веществ обнаружены ацетофенон $C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$ реакцией с нитропруссидом натрия и диметилфенилкарбинол $C_6H_5-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-OH$ при помощи цветных реакций с сульфатом ртути, а также с ванилином.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Опытные результаты, полученные для систем, содержащих соли железа, подвергшиеся предварительному гидролизу, описываются кинетическим уравнением зависимости скорости реакции от всех компонентов в первой степени:

$$W_p = K\,[\text{ГПК}]\,[RNH_2]\,[Fe^{+++}].$$

Совместное рассмотрение этого уравнения, опытов по изучению восстановления окисного железа амином в закисное, а также главных продуктов реакции позволяет предполагать возможность протекания следующих реакций в системе:

$$1)\ RNH_2 + Fe^{+++} \rightarrow R\dot{N}H + H^+ + Fe^{++}$$

$$2)\ Fe^{++} + C_6H_5-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-OOH \rightarrow C_6H_5-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-O^{\cdot} + Fe^{+++} + OH^-$$

$$3)\ C_6H_5-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-O^{\cdot} + RNH_2 \rightarrow C_6H_5-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-OH + R\dot{N}H$$

$$4)\ C_6H_5-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-O^{\cdot} \rightarrow C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + \dot{C}H_3.$$

Образующиеся радикалы могут участвовать во многих реакциях, которые не представлены на схеме. Реакция (1) носит условный характер, потому что неизвестно, какие продукты получаются из амина в результате его участия в восстановлении. Написание реакции основано на некоторых аналогиях из литературы [16—18].

Интегрирование уравнения скорости реакции дает выражение, определяющее зависимость количества оставшейся ГПК от времени

$$[\text{ГПК}]_t = [\text{ГПК}]_0 \cdot e^{-(K[Fe^{++}][RN_2]+\beta[RNH_2])t},$$

где ГПК — начальная концентрация гидроперекиси; K — константа суммарной реакции; β — поправочный коэффициент, учитывающий содержание железа в исходных веществах*. Значения K и β — определены и равны соответственно $K = 6{,}60 \cdot 10^4 \cdot сек^{-1} моль^{-1}$, $\beta = 6{,}56 \cdot 10^2 \cdot сек^{-1}$. Согласно этому уравнению, производился расчет кривых (фиг. 2—4). Получено хорошее совпадение опытных и расчетных точек. Результаты вычислений представлены в табл. 2.

Таблица 2

Сравнение опытных результатов с данными вычислений по интегральному уравнению

Начальная концентрация в *мол/л*·10³		Концентрация $Fe_2(SO_4)_3$	Прореагировало ГПК за 20 мин. в *мол/л*·10³		Прореагировало ГПК за 40 мин. в *мол/л*·10³	
ГПК	ПА		опытные данные	вычисленные данные	опытные данные	вычисленные данные
0,59	1,22	9,46	0,90	0,87	1,74	1,67
0,59	1,22	4,74	0,48	0,54	0,96	0,96
0,15	1,22	9,46	0,27	0,27	0,51	0,42
1,17	1,22	9,46	2,16	1,77	3,60	3,34

Трудно сказать, чем вызвано отличие кинетики реакции в случае применения свежеприготовленных растворов сульфата железа по сравнению с описанными закономерностями, характерными для растворов солей железа, подвергшихся гидролизу. Мы склонны видеть причину этого не в развитии цепных процессов или принципиальных отличиях в механизме, а в иных условиях образования комплексов амин — железо и в ином отношении к pH раствора. В обзоре литературы уже упоминалось, что в работах, посвященных изучению взаимодействия между гидроперекисями и полиаминами в присутствии ионов железа, авторы предполагают, что амин не может восстанавливать ион окисного железа в закисный и что реакция идет благодаря активации связи N—H в железо-аминном комплексе [8,9]. Это предположение не соответствует известному поведению иона железа в аналогичных системах, содержащих, например ГПК, сахар и пирофосфат железа [19] или ГПК, гидразин и этилен-диаминтетраацетат железа [20] и другие аналогичные системы [21].

Также известно, что почти все окислительно-восстановительные системы очень хорошо активируются небольшими добавками солей металлов переменной валентности. При этом предполагается, что ион металла участвует в актах окисления и восстановления. Поэтому более правильно будет не противопоставлять систему ГПК—железо—полиамин остальным аналогичным окислительно-восстановительным системам, а поставить ее в общий ряд, приняв, что железо в этой системе — катализатор, являющийся переносчиком электрона от восстановителя к окислителю.

ВЫВОДЫ

1. Реакция между гидроперекисью кумола и триэтилентетраамином происходит только в присутствии железа.
2. Активность солей железа зависит от условий опыта и, по-видимому, объясняется гидролизом солей железа.
3. Установлено, что амин способен восстанавливать соли железа как в кислой, так и в щелочной средах.

---

* β представляет отрезок отсекаемой кривой на оси ординат, при построении зависимости $W_p = f[Fe^{3+}]$.

4. Определен порядок реакции относительно всех компонентов реакции и рассчитана энергия активации суммарной реакции.

5. Выведен закон изменения концентрации гидроперекиси во времени и вычислены константы суммарного уравнения.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступило 14.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Embree, R. Spolsky, H. L. Williams, Ind. and. Engng. Chem. 43, 2553 (1951).
2. R. Spolsky, H. L. Milliams, Ind. and. Engng Chem. 42, 1847 (1950).
3. G. H. Withby, W. Wellman, V. F. Flouts, H. L. Stephens, Ind. and Engng. Chem. 42, 445 (1950).
4. С. Гамбарьян и Л. Казарьян, Ж. общ. химии 3, 222 (1933).
5. L. Horner, J. Polymer Sci. 18, 438 (1955).
6. Ф. Грабак, Диссертация, МИТХТ им. Ломоносова, М., 1955.
7. M. Imoto, S. Choe, J. Polymer Sci. 15, 485 (1955).
8. R. J. Ohrr, H. L. Williams, Disc. Faraday Soc. 14, 170 (1953).
9. R. J. Ohrr, H. L. Williams, J. Amer. Chem. Soc. 76, 3321 (1954).
10. J. W. Fordham, H. L. Williams, Can. J. Res. 27, 943 (1949).
11. G. D. Jones, A. Langsjoen, J. Organ. Chem. 9, 125 (1944).
12. A. B. Lamb, A. G. Jaeques, J. Amer. Chem. Soc. 60, 967 (1938).
13. A. B. Lamb, A. G. Jaeques, J. Amer. Chem. Soc. 60, 1215 (1938).
14. Л. А. Чугаев и Б. Н. Орелкин, Ж. русск. физ.-хим. общ. 46, 1874 (1914).
15. К. Бауер, Анализ органических соединений, Госхимиздат, М., 1953.
16. M. S. Kharsh, A. Fono, W. Nudenberg, J. Organ. Chem. 16, 113 (1951).
17. О. А. Чалтыкян, Сб. «Вопросы химической кинетики и реакционной способности», Изд. АН СССР, М., 1955.
18. W. C. Higginson, P. Wright, J. Chem. Soc. 1955, 1551.
19. M. Feldon, R. E. McCann, R. W. Laundrie, India Rubber World 128, 51 (1953).
20. J. M. Kolthoff, E. J. Meeban, J. Polymer Sci. 9, 343 (1953).
21. K. G. Bacon, Quart. Revs. London, Chem. Soc. 9, 287 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 8

А. Е. ГАВРИЛОВА, М. Г. ГОНИКБЕРГ, В. Т. АЛЕКСАНЯН и Х. Е. СТЕРИН

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОМОГЕННОГО ДЕСТРУКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ТЕТРАЛИНА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ ВОДОРОДА

Настоящее исследование представляет собой продолжение серии работ по гомогенному деструктивному гидрированию ароматических углеводородов при высоких давлениях водорода [1—3]. В цитированных работах была предложена радикально-цепная схема механизма этого процесса в случае алкилбензолов. В основе схемы лежит взаимодействие радикалов, образующихся при термическом распаде алкилбензолов, с молекулярным водородом, а также с молекулами алкилбензола и продуктов реакции. Взаимодействие с молекулами водорода приводит к образованию атомарного водорода, который, в свою очередь, атакует молекулу исходного алкилбензола [4, 5] с образованием бензола и алкильного радикала (возможно, также алкана и фенильного радикала) и тем самым продолжает цепь.

Дарвент [5] высказал предположение, что в основе последней реакции лежит присоединение атомарного водорода к молекуле исходного алкилбензола с образованием неустойчивого свободного радикала, который затем распадается по связи $C_{аром}$—$C_{алиф}$:

$$\dot{H} + C_6H_5\text{—}R \rightarrow H\text{—}\dot{C}_6H_5\text{—}R \rightarrow C_6H_6 + \dot{R} \qquad (1)$$

По-видимому, разрыв указанной связи С—С более вероятен при присоединении атома водорода к углеродному атому кольца, уже несущему заместитель:

$$\dot{H} + C_6H_5\text{—}R \rightarrow \dot{C}_6H_5\begin{matrix}H\\R\end{matrix} \rightarrow C_6H_6 + \dot{R} \qquad (2)$$

В этом случае при стабилизации радикала восстанавливается связь $C_{аром}$—$C_{аром}$ с отщеплением либо атома водорода, с образованием исходных частиц, либо радикала *R* *. Семенов [6] приводит примеры некоторых других реакций замещения, которые также могут протекать по этому механизму.

Следует отметить, что в алкилбензолах связь $C_{аром}$— $C_{алиф}$ является значительно более прочной, чем, например, связь С—С между первым и вторым атомами углерода в боковой цепи. Поэтому первичная стадия термического распада, в частности этилбензола и изопропилбензола, приводит к образованию метильных радикалов [7, 8]:

$$C_6H_5CH_2CH_3 \rightarrow C_6H_5\dot{C}H_2 + \dot{C}H_3 \qquad (3)$$

$$C_6H_5CH(CH_3)_2 \rightarrow C_6H_5 - \dot{C}H - CH_3 + \dot{C}H_3 \qquad (4)$$

* В принципе, вероятно, возможно и образование фенильного радикала в результате отщепления RH.

Однако при гомогенном деструктивном гидрировании изопропилбензола с повышением давления водорода в продуктах реакции значительно увеличивается доля пропана и уменьшается доля метана [3] ,что свидетельствует о протекании цепного процесса с участием атомарного водорода по изложенной выше схеме. Таким образом, при высоких давлениях водорода преимущественно разрывающаяся связь С—С не является наименее прочной в молекуле исходного алкилбензола.

С этой точки зрения большой интерес представляет исследование гомогенного деструктивного гидрирования тетралина. По аналогии с алкилбензолами можно ожидать, что наименее прочной в тетралине является связь между первым и вторым атомами углерода в гидрированном цикле и что, следовательно, при термическом его распаде происходит образование бирадикала 1-метил-2-н. пропилбензола $C_6H_4(\dot{C}H_2)(\dot{C}_3H_6)$. Проведение этого процесса при высоких давлениях водорода должно приводить к цепи реакций, в результате которой образуется н. бутилбензол:

$$C_{10}H_{12} \rightarrow C_6H_4(\dot{C}H_2)(\dot{C}_3H_6) \xrightarrow{+2H_2} C_6H_4(CH_3)(C_3H_7) + 2\dot{H} \qquad (5)$$

$$\dot{H} + C_{10}H_{12} \rightarrow \dot{C}_{10}H_{12}(H) \rightarrow C_6H_5\dot{C}_4H_8 \xrightarrow{+H_2} C_6H_5C_4H_9 + \dot{H} \qquad (6)$$

н. Бутилбензол, в свою очередь, будет подвергаться дальнейшему гомогенному деструктивному гидрированию. В литературе действительно имеются указания на образование н. бутилбензола при гомогенном деструктивном гидрировании тетралина. Так, Холл [9] осуществил этот процесс при 450° и начальном давлении водорода 100 *атм* и установил наличие в продуктах реакции бензола, толуола, этилбензола и н. бутилбензола.

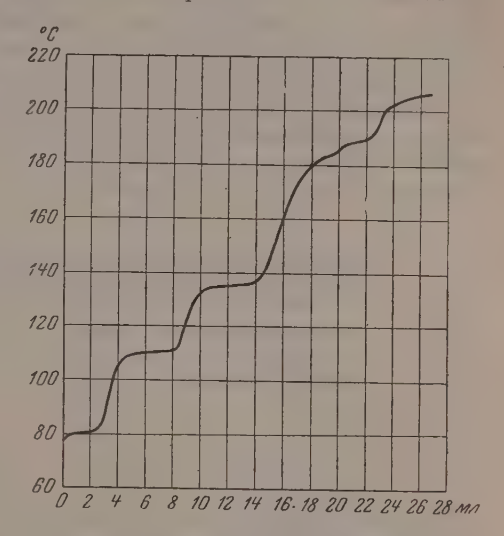
Кинетическое исследование гомогенного деструктивного гидрирования тетралина было проведено Немцовым с сотрудниками [10]; они нашли что кинетика этого процесса может быть приблизительно описана уравнением бимолекулярной реакции и вычислили величину энергии активации (66 *ккал/моль*). Величина предэкспоненциального члена в уравнении Аррениуса оказалась в 400 раз больше вычисленной по теории активных соударений, что свидетельствует в пользу цепного механизма реакции (сам Немцов считал, однако, цепной механизм маловероятным). Немцов указал, что гомогенное деструктивное гидрирование тетралина сопровождается его изомеризацией в метилиндан. Подобная изомеризация была еще ранее обнаружена в работе Орлова и Лихачева [11]. Но до настоящего времени не было установлено, какой изомер метилиндана при этом образуется и в каком взаимоотношении находятся процессы изомеризации и деструктивного гидрирования. Поэтому Немцов при расчете константы скорости гомогенного деструктивного гидрирования тетралина вынужден был исходить из данных о суммарном превращении его по обоим направлениям. Применявшиеся в цитированных работах методы исследования не позволяли получить полных и точных сведений о составе продуктов реакции, в частности о наличии *о*-диалкилбензолов, о положении метильной группы в образующемся метилиндане, о наличии алкилбензолов с разветвленными боковыми цепями и др.

В результате проведения настоящего исследования оказалось возможным ответить на эти вопросы и предложить общую схему превращений тетралина в изученных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ *

Исходный тетралин был получен гидрированием нафталина, очищенного металлическим натрием, в присутствии никеля Ренея. После ректификации в вакууме на колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок тетралин характеризовался следующими константами: т. кип. 207,5° (760 *мм*); 92,7—92,8° (20 *мм*); n_D^{20} 1,5414; d_4^{20} 0,9702; по литературным данным [12]: т. кип. 207,57°; n_D^{20} 1,54135; d_4^{20} 0,9702.

Опыты проводились в реакторе из нержавеющей стали с емкостью вместе с манометром ~120 *мл*, снабженным гидравлическим затвором. Температура измерялась термопарой, помещенной в стальной футляр, пропущенный через гидравлический затвор до середины реактора и поддерживалась постоянной в пределах ±2. В реактор в каждом опыте помещалось 35 *г* тетралина и подавалось от баллона через мультипликатор начальное давление водорода от 100 до 600 *атм*; затем включался электронагрев реактора. Продолжительность опыта отсчитывалась от момента достижения заданной температуры (440—462°) до прекращения нагревания реактора.



Кривая разгонки продукта опыта № 14 (462°, $P_{нач}$ H_2 300 *атм*, $\tau = 3$ часа)

Продукты реакции разгонялись на ректификационной колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок. Типичная кривая разгонки, получаемая при достаточно глубоком протекании процесса гомогенного деструктивного гидрирования тетралина, приведена на фигуре; на ней отчетливо видны горизонтальные участки, отвечающие бензолу (т. кип. 80,1°), толуолу (т. кип. 110,6°) и этилбензолу (т. кип. 136,2°), а также два пологих участка в области 183—184° и 187—189°. Последний, слегка наклонный участок кривой, отвечает тетралину. Остаток после разгонки содержал некоторое количество нафталина.

Нами была проведена серия опытов при 462° и начальном давлении водорода 300 *атм*. Нагревание до заданной температуры продолжалось 80 мин. Давление при этом достигало 630—660 *атм*, после чего начинало медленно снижаться: в течение 3 час. оно снижалось на 90—100 *атм*, в течение 9 час. на 150—170 *атм*. В табл. 1 приведены результаты опытов при τ = 2,3,6 и 9 час.

Как видно из данных табл. 1, с увеличением продолжительности опыта возрастают суммарные превращения тетралина ** и выход бензольной фракции (т. кип. до 95°). Выходы толуольной и этилбензольной фракций соответственно с т. кип. 95—123° и 123—138°, а также фракции с т. кип. 138—180° проходят через максимум. Это свидетельствует о том, что образующиеся из тетралина алкилбензолы, в свою очередь, подвер-

* В работе принимала участие лаборант М. В. Казымова.

** Количество непрореагировавшего тетралина мы оценивали по выходу фракции т. кип. 200—207,5°.

гаются дальнейшему деструктивному гидрированию. Исследование бензольных фракций, полученных в этой серии опытов методом комбинационного рассеяния света, позволило обнаружить небольшое количество (~3%) циклогексана. В толуольной фракции метилциклогексан, по-видимому, полностью отсутствует или присутствует в количестве менее 2%. Фракция с т. кип. 109—112° характеризовалась: n_D^{20}1,4962—1,4965 (для толуола n_D^{20}1,4969). Путем повторной разгонки этилбензольной фракции из нее был выделен чистый этилбензол со следующими константами: т. кип. 136,1—136,2° n_D^{20}1,4959; d_4^{20}0,8675. По литературным данным [12]: т. кип. 136,19°; n_D^{20}1,4959; d_4^{20}0,86702.

Фракции с т. кип. 138—190° (в количестве 63,36 *г*) были вновь перегнаны на ректификационной колонке эффективностью в 50 теоретических тарелок. Выделенные при этом узкие фракции были исследованы методом комбинационного рассеяния света.

Таблица 1

Фракционный состав продуктов в опытах при 462° и начальном давлении водорода 300 *атм* (среднее из двух параллельных опытов) в процентах к исходному тетралину

Температура кипения фракции в °С	Опыты № 15, 19	Опыты № 14, 20	Опыты № 17, 18	Опыты № 21, 22
	2 часа	3 часа	6 час.	9 час.
до 95	2,4	8,4	15,1	20,7
95—123	9,2	14,3	15,2	13,9
123—138	7,2	13,1	14,7	13,9
138—180	7,8	10,2	9,2	6,3
180—185	10,2	5,4 }	4,5	1,7
185—190	11,5	6,5 }		
190—200	3,5	2,0 }	4,6	2,6
200—207,5	26,1	10,3 }		
Остаток	10,6	7,5	7,4	7,1
Потери при разгонке	1,2	2,9	1,6	2,1
Всего	89,7	80,6	72,3	68,3

Спектры комбинационного рассеяния регистрировались фотографическим методом. Аппаратура и методика получения и измерения спектров описаны ранее [13]. Для идентификации углеводородов использованы по большей части спектры, полученные также фотографическим путем двумя из авторов настоящей работы * или в Оптической лаборатории ФИАН [14]. Спектры 1-метил-2-н. пропилбензола, 1-метил-2-изопропилбензола, третбутилбензола и 1,2-диэтилбензола заимствованы из литературы [15, 16].

Как уже отмечалось [13], частоты линий спектров, заимствованные из работ [15, 16], в ряде случаев значительно расходятся с нашими; интенсивности линий не всегда могут быть достаточно точно пересчитаны на нашу шкалу [15], а иногда [16] просто представляют собой лишь визуальную оценку. Соответственно этому не следует переоценивать количественного анализа фракций, содержащих углеводороды, спектры которых известны только из литературы. Преобладание ароматических углеводородов во всех исследованных фракциях в подавляющем большинстве случаев исключало возможность обнаружения и идентификации парафиновых и нафтеновых углеводородов. Поэтому наши количественные данные характе-

* Спектры α- и β-метилинданов были специально изучены; они будут опубликованы в другом месте.

Таблица 2

Углеводородный состав фракций (в процентах)

Углеводород	Фракции									
	136,1—140,0°, 6,23 г, n_D^{20} 1,4956	140,1—148,0°, 1,97 г, n_D^{20} 1,4943	141,1—155,0°, 2,42 г, n_D^{20} 1,4919	155,1—161,0°, 3,52 г, n_D^{20} 1,4912	161,1—169,0°, 1,87 г, n_D^{20} 1,4916	169,1—175,0°, 3,01 г, n_D^{20} 1,4949	175,1—180,0°, 3,90 г, n_D^{20} 1,5075	180,1—183,1°, 5,90 г, n_D^{20} 1,4968	183,2°, 8,50 г, n_D^{20} 1,4898	183,3—183,9°, 7,24 г, n_D^{20} 1,4909
Этилбензол	$\sim$100	50								
о-Ксилол	<2	5	$\sim$1							
Изопропилбензол		45	70	40						
н. Пропилбензол			30	57	95	5				
1-Метил-2 этилбензол				$\sim$3	$\sim$5					
втор. Бутилбензол						80	75			
1-Метил-2 - изопропилбензол						$\leqslant$3	$\leqslant$6			
Индан						10	18	12		
н. Бутилбензол								85	90	90
1-Метил-2-н. пропилбензол						$\leqslant$2	$\leqslant$3	$\leqslant$3		
транс-Декалин									2—4	2—4
α-Метилиндан									5—10	5—10

ризуют лишь относительное содержание ароматических углеводородов во фракциях. Следует, однако, отметить, что, судя по показателям преломления изучавшихся фракций, содержание в них парафино-нафтеновых углеводородов весьма невелико. В табл. 2 приведены результаты анализа десяти фракций с т. кип. 136,1—183,9°.

Из данных табл. 2 можно сделать следующие выводы:

1. В изученных условиях во фракциях с т. кип. 136,1—183,9° обнаружены в наибольших количествах: этилбензол (16%), изопропилбензол (9%), н. пропилбензол (10%), втор. бутилбензол (12%), н. бутилбензол (43%), индан (4%) и α-метилиндан (2—4%).

2. В весьма незначительных количествах присутствуют: 1-метил-2-этилбензол ($\sim$0,5%), *о*-ксилол ($\leqslant$0,5%), транс-декалин (0,5—1%), 1-метил-2-изопропилбензол ($\leqslant$0,7%) и 1-метил-2-н.-пропилбензол ($\leqslant$0,8%). Присутствие последних двух углеводородов установлено менее надежно.

Константы фракции, кипящей при 183,2°, оказались весьма близкими к константам н.бутилбензола (n_D^{20}1,4898; d_4^{20}0,8625). По литературным данным [12]: n_D^{20}1,48979; d_4^{20}0,86013.

В более высококипящей фракции (185—190°) был найден в качестве основного компонента α-метилиндан, а также н.бутилбензол ,β-метилиндан (5—10%) и транс-декалин (1—3%). 1,2-Диэтилбензол в продуктах реакции обнаружен не был. Следует отметить, что данные о содержании 1-метил-2-н. пропилбензола и 1-метил-2-изопропилбензола (табл. 2) носят условный характер в том смысле, что они указывают на верхние пределы содержания этих углеводородов. Более определенных данных получить не удалось вследствие сложного характера спектров.

Таким образом, во фракциях с т. кип. 136,1—190° установлено присутствие этилбензола, *о*-ксилола, изопропилбензола, н.пропилбензола, 1-метил-2-этилбензола, втор.бутилбензола, н.бутилбензола, индана, α-метилиндана, β-метилиндана и транс-декалина, а также (менее надежно) 1-метил-2-изопропилбензола и 1-метил-2-н.пропилбензола.

Таблица 3

Влияние давления на фракционный состав продуктов реакции (в процентах к исходному тетралину)

Фракция с т. кип. в °C	440°, 5 час. опыт № 7	опыт № 9	опыт № 8	462°, 3 часа опыты № 25, 26	опыты № 14, 20	опыты № 23, 24	опыты № 27, 28
	$P_{нач}$ 100 *атм* P_{max} 230 *атм*	$P_{нач}$ 300 *атм* P_{max} 640 *атм*	$P_{нач}$ 500 *атм* P_{max} 1020 *атм*	$P_{нач}$ 100 *атм* P_{max} 230 *атм*	$P_{нач}$ 300 *атм* P_{max} 650 *атм*	$P_{нач}$ 500 *атм* P_{max} 1030 *атм*	$P_{нач}$ 600 *атм* P_{max} 1200 *атм*
До 95	0	0,6	8,4	0	8,4	20,6	23,7
95—123	0	5,7	11,9	7,1	14,3	13,4	11,8
123—138	0	4,5	9,6	6,9	13,1	11,4	10,2
138—180	4,1	4,8	9,6	6,4	10,2	9,0	7,6
180—185	4,9	17,3	15,6	4,9	5,4		
185—190	5,7	7,0	3,3	14,9	6,5	3,9	
190—200	2,4	2,3 }	12,6	4,7	2,0	4,6 }	4,6
200—207,5	63,8	31,9 }		29,3	10,3		
Остаток	9,7	12,4	8,9	15,0	7,5	4,1	4,4
Потери при разгонке	3,0	4,2	3,6	1,6	2,9	1,5	2,0
Всего	93,6	90,7	83,5	89,8	80,6	68,5	64,3

Из фракции с т. кип. 183,9 — 190° (в количестве 18,51 *г*) повторной ректификацией в вакууме была затем выделена узкая фракция с т. кип. 82,2° (20 *мм*) со следующими константами: n_4^{20}1,5253; d_4^{20}0,9377. По литературным данным [17] для α-метилиндана: т. кип. 189,5° (739,2 *мм*); n_D^{25} 1,5241; d_4^{25}0,9384

Найдено %: С 90,94; Н 9,05

$C_{10}H_{12}$. Вычислено %: С 90,90; Н 9,09

Фракции с т. кип. 190—200° (табл. 1) содержали α-метилиндан, транс-декалин и тетралин; цис-декалина обнаружено не было.

Для того чтобы на основании полученных данных построить общую схему превращений тетралина в изученных условиях, необходимо было выяснить, образуется ли н.бутилбензол непосредственно из тетралина или же он является продуктом деструктивного гидрирования α-метилиндана. Если н. бутилбензол образуется из тетралина через промежуточную стадию изомеризации последнего в α-метилиндан, то с увеличением продолжительности опыта выход н. бутилбензола должен возрасти, а выход α-метилиндана должен проходить через максимум, т. е. отношение этих выходов должно изменяться *.

Экспериментальная проверка показала, что это отношение остается практически неизменным. Нами были проведены по два параллельных опыта при 440°, начальном давлении водорода 250 *атм* и τ = 2 и 5 час.

* Эти рассуждения применимы в том случае, если последующее деструктивное гидрирование обоих этих углеводородов происходит в незначительной степени.

В этих условиях всего прореагировало соответственно 19,6 и 38,6% тетралина, считая по выходу фракции с т. кип. 200—207,5°, причем продуктов с температурой кипения ниже 180° было получено всего соответственно 1,0 и 4,9%. Отношение выходов фракций с температурой кипения 180—185° и 185—190° равнялось 1,43 при $\tau = 2$ часа и 1,60 при $\tau = 5$ час., т. е. практически не изменилось; соотношения выходов н.бутилбензола и α-метилиндана на основании снятия спектров комбинационного рассеяния света составляло в обоих опытах $\sim 2(\pm 0,2)$. Эти данные позволяют утверждать, что изомеризация тетралина в α-метилиндан и деструктивное гидрирование тетралина с образованием н.бутилбензола представляют собой параллельно протекающие процессы. Постоянство соотношения фракций с т. кип. 180—185° и 185—190° наблюдалось нами и в других сериях опытов.

Таблица 4

Отношения выходов фракций с т. кип. 180—185° и 185—190°

Температура в °С	τ в час.	Начальное давление водорода в *атм*		
		100	300	500
440	5	0,9	2,5	4,7
462	3	0,3	0,8	—

В табл. 3 приведены данные о влиянии давления на протекание гомогенного деструктивного гидрирования тетралина при 440 и 462°.

На основании рассмотрения табл. 3 можно сделать вывод о том, что повышение давления весьма значительно ускоряет процесс гомогенного деструктивного гидрирования. Повышение начального давления водорода с 300 до 500 *атм* при 462° и $\tau = 3$ часа приводило приблизительно к такому же росту суммарного превращения тетралина, как и увеличение продолжительности опыта с 3 до 6 час. при 300 *атм* (табл. 1). Однако при одинаковом суммарном превращении тетралина выход бензола оказывался всегда несколько выше, если опыт был проведен при более высоком давлении (сравни опыты № 15,19 (табл. 1), опыты № 25, 26 (табл.3), а также опыты № 17,18 (табл.1) и опыты № 23,24 (табл.3).Это свидетельствует о влиянии давления водорода также и на состав продуктов изученного процесса.

Влияние давления становится особенно заметным, если сопоставить соотношение выходов н.бутилбензольной фракции (180—185°) и α-метилиндановой фракции (185—190°) при различных давлениях (табл. 4).

Максимально полученные нами выходы н. бутилбензола и α-метилиндана составляли соответственно ~ 20 и 10% к исходному тетралину. Из данных табл. 4 видно, что отношение выходов рассмотренных фракций быстро возрастает с повышением давления и с понижением температуры. Это, по-видимому, свидетельствует о большей энергии активации процесса изомеризации тетралина в α-метилиндан по сравнению с процессом гомогенного деструктивного гидрирования тетралина. Можно также предположить, что скорость изомеризации тетралина если и увеличивается с давлением*, то во всяком случае значительно медленнее, чем скорость его деструктивного гидрирования с образованием н. бутилбензола. Таким образом, в изученных условиях тетралин претерпевает превращения по двум основным направлениям (изомеризация в α-метилиндан и превращение в н. бутилбензол), характеризующимся различной зависимостью от температуры и давления.

Результаты настоящего исследования позволяют предложить следующую общую радикально-цепную схему превращений тетралина в изученных условиях. Зарождение цепей происходит в результате разрыва наименее прочной связи С — С в гидрированном кольце тетралина, по-видимому, между первым и вторым углеродными атомами, с образованием бирадикалов. Взаимодействие последних с водородом и последующие реакции

* На некоторое увеличение скорости изомеризации с давлением могут указывать результаты опытов № 7 и 9 табл. 3.

атомарного водорода приводят, в конечном счете, к образованию н. бутилбензола по уравнениям (5) и (6). Одновременно протекает изомеризация тетралина в α-метилиндан. н.Бутилбензол и α-метилиндан, в свою очередь, подвергаются деструктивному гидрированию (см. схему).

В схеме не показано образование этилбензола, толуола и бензола, а также β-метилиндана, транс-декалина, нафталина и циклогексана. Этилбензол может образоваться из н. бутилбензола, втор. бутилбензола, н. пропилбензола и изопропилбензола, а также, возможно, из 1-метил-2-этилбензола.

Мы не имеем данных о том, образуется ли β-метилиндан изомеризацией α-метилиндана или непосредственно из тетралина. Следует отметить, что продукта деструктивного гидрирования, характерного для β-метилиндана-изобутилбензола, в продуктах реакции обнаружено не было. Происхождение остальных на указанных в схеме веществ — очевидно. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что при гомогенном деструктивном гидрировании α-метилиндана, по-видимому происходит преимущественный разрыв связи $C_{аром}$—$C_{алиф}$, удаленной от метильной группы, приводящий к образованию втор.бутилбензола. Первичным процессом термического распада α-метилиндана является, очевидно, образование бирадикала 1-метил-2-изопропилбензола.

Таким образом, результаты исследования свидетельствуют в пользу высказанных во введении к настоящей работе соображений о механизме гомогенного деструктивного гидрирования ароматических углеводородов.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано гомогенное деструктивное гидрирование тетралина при 440—462 ° и давление до 1200 *атм.*

2. Предложена общая схема превращений тетралина в изученных условиях на основании исследования продуктов реакции методами ректификации и снятия спектров комбинационного рассеяния света, а также кинетических данных.

3. Полученные результаты находятся в соответствии с излагаемыми в работе представлениями о радикально-цепном механизме гомогенного деструктивного гидрирования ароматических углеводородов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Комиссия по спектроскопии при ОФМН
Академии наук СССР

Поступило
25.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Гоникберг, и В. Е. Никитенков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1954**, 936.
2. М. Г. Гоникберг, и В. Е. Никитенков, Докл. АН СССР, **102**, 949 (1955).
3. М. Г. Гоникберг и В. Е. Никитенков, Изв. АН СССР Отд. хим. н. **1956**, 56.
4. M. Szwarc, J. Chem. Phys. **16**, 128 (1948).
5. B. de. B. Darwent, Disc. Faraday Soc., № 14, 129 (1953).
6. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1954.
7. M. Szwarc, J. Chem. Phys. **17**, 431 (1949).
8. C. H. Leigh, M. Szwarc, J. Chem. Phys. **20**, 844 (1952).
9. C. C. Hall, Fuel **12**, 76 (1933).
10. М. С. Немцов, Успехи химии **7**, 1617 (1938).
11. Н. А. Орлов, и Н. Д. Лихачев, Ber. **63**, 2183 (1930).
12. F. D. Rossini, Selected values of phys. a. thermodyn. Properties of Hydrocarbons a. related compounds, Pittsburgh, Pennsylvania, 1953.
13. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, М. А. Прянишникова, и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, серия физ. **19**, 225 (1955).
14. Г. С. Ландсберг, П. А. Бажулин, и М. М. Сущинский, Основные параметры спектров комбинационного рассеяния углеводородов, Изд. АН СССР, М., 1956.
15. M. R. Fenske, W. G. Braun, R. V. Wiegand, D. Quiggle, R. H. McCormick, D. H. Rank, Analyt. Chem. **19**, 700 (1947).
16. H. Fromhertz, H. Bueren, Angew. Chemie, A **59**, 142 (1947).
17. J. Entel, C. H. Rouf, H. C. Howard, Analyt. Chem. **25**, 1303 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 8

А. В. БОГДАНОВА, М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и Г. К. КРАСИЛЬНИКОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ВИНИЛАРИЛОВЫХ ЭФИРОВ

СООБЩЕНИЕ 7. ИОННАЯ И РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА, β-ДЕКАЛОЛА И β-НАФТОЛА

При изучении свойств и превращений простых виниловых эфиров, содержащих циклогексильный, β-декалильный и β-нафтильный радикалы, интересным оказывается их свойство вступать в реакции полимеризации и сополимеризации по ионному и радикальному механизмам. Давая возможность сопоставить химические свойства исходных виниловых эфиров в зависимости от радикалов, эта реакция является источником получения полезных в прикладной химии продуктов. В более ранних работах [1—3] описана полимеризация винилфенилового и винилпара-трет. бутилфенилового эфиров, а также сополимеризация их с винилэтиловым и винилбутиловым эфирами. Было отмечено также [4—7], что винилциклогексиловый и винил-β-декалиловый эфиры проявляют большую способность к полимеризации под влиянием ионных катализаторов. Судя по патентным данным [6], полимеры и сополимеры этих эфиров нашли разнообразное применение в промышленности. Так, «Игевин С» содержит сополимер винил-β-декалилового эфира и применяется в производстве заменителей кожи, а в смеси с парафином и битумами — для пропитывания бумаги. «Игевин-АО-28» содержит 80% поливинил-β-декалилового эфира и входит в состав самозатвердевающих лаков. «Игевин-Z» — поливинил-β-декалиловый эфир является заменителем естественных твердых смол. «Игевин JZ»— содержит 40% винил-β-декалилового эфира и применяется для отделки кожаных ремней. Из перечисленных продуктов готовятся вспомогательные материалы в производстве кожи, заменители ворвани, шерстяного жира и касторового масла. Поливинилциклогексиловый и поливинил-β-декалиловый эфиры применяются в «дисперсиях агероналя», в добавках к маслам, в качестве загустителей для кабельного масла и т. д.

В литературе до сего времени нет указаний на проведение полимеризации винил-β-нафтилового и винил-β-декалилового эфиров под влиянием нитрила азоизомасляной кислоты. Известно лишь, что винилфениловый и винилпара-трет. бутилфениловый эфиры под влиянием этого инициатора могут полимеризоваться и вступать в сополимеризацию с винилалкиловыми эфирами [8], а также, что в определенных условиях нитрил азоизомасляной кислоты вызывает полимеризацию винилизопропилового и винилциклогексилового эфиров [9]. Шостаковский и Хомутов [10] получили сополимеры винилбутилового и винилфенилового эфиров с метиловым эфиром метакриловой кислоты под влиянием перекиси бензоила. Из патентной литературы известно, что такие сополимеры могут быть применимы для получения водостойких лаков [5].

Предлагаемое сообщение посвящено изучению условий полимеризации и сополимеризации винил-β-нафтилового, винил-β-декалилового и винилциклогексилового эфиров под влиянием BF_3, перекиси бензоила и нитрила

азоизомасляной кислоты. В процессе изучения было замечено, что под влиянием BF_3 при комнатной температуре винил-β-нафтиловый эфир полимеризуется труднее, чем винил-β-декалиловый, винилциклогексиловый и даже винилфениловый эфиры, однако в сополимеризацию с винилалкиловыми эфирами в этих условиях изучаемые эфиры вовлекаются легко. В соответствии с этим сополимеризация винил-β-нафтилового эфира с винилфениловым требовала более жестких условий. Оказалось возможным получение подобных сополимеров различного состава в зависимости от исходного отношения мономеров. Изучение условий радикальной полимеризации показало, что винил-β-декалиловый эфир заметно полимеризуется в присутствии не менее 1% нитрила азоизомасляной кислоты и с повышением количества инициатора выход полимера возрастает. Перекись бензоила в количестве до 0,5% не вызывает полимеризации винил-β-декалилового и винилциклогексилового эфиров; заметная полимеризация начинается в присутствии 5—6% ее при условии нагревания до 80° в течение 5 час. и стоянии в течение 1—2 месяцев при комнатной температуре. Термополимеризацией винилциклогексилового эфира был получен твердый белый продукт.

Исследование условий сополимеризации изучаемых эфиров с метиловыми эфирами акриловой и метакриловой кислот под влиянием перекиси бензоила обнаружило, что они, за исключением винил-β-нафтилового эфира, легко вовлекаются в сополимеризацию с метилакрилатом и метилметакрилатом, образуя сополимеры различного состава (табл. 4). Состав сополимеров был вычислен на основании их элементарного анализа. Такой метод расчета в данном случае вполне надежен, так как разница в процентном содержании углерода между винилфениловыми и акриловыми эфирами составляет 20—30%. Наблюдения показали, что с увеличением содержания простого винилового эфира в исходной смеси выход сополимера понижается, а содержание его в конечном продукте возрастает. Возрастание это замедляется и для винилфенилового эфира, по-видимому, является предельным при исходном отношении его к акрилату 2 : 1. Избыток винилфенилового эфира (отношение 3 : 1) дает небольшой эффект повышения содержания его в сополимере, так как полимеризация тормозится настолько, что сам акрилат полимеризуется не полно.

Сопоставление условий проведения реакций полимеризации и сополимеризации, а также состава полученных сополимеров дает возможность изученные эфиры расположить в следующий ряд, отражающий их реакционную способность в этих процессах: винилбутиловый > винил-β-декалиловый > винилциклогексиловый > винилфениловый > винил-β-нафтиловый.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризация винил-β-нафтилового, винил β-декалилового и винилциклогексилового эфиров под влиянием эфирата BF_3

Исходные виниловые эфиры были очищены по методике, разработанной в лаборатории виниловых соединений [10], и имели следующие константы: винилциклогексиловый эфир, т. кип. 148° n_D^{20}1,4541; d_4^{20}0,888; винил-β-декалиловый эфир, т. кип. 95° (6 *мм*); n_D^{20}1,4880; d_4^{20} 0,9522; винил-β-нафтиловый эфир, т. кип. 102—103° (2 *мм*); n_D^{20} 1,6150; т. пл. 35°.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещалась навеска винилового эфира; при требуемой температуре добавлялось необходимое количество 5%-ного эфирата BF_3 в серном эфире, что вызывало повышение температуры. Затем полученный вязкий продукт растворялся в серном эфире, для нейтрализации катализатора добавлялся поташ, после перемешивания в течение 1 часа раствор фильтровался и полимер переосаждался из него метанолом. После вторич-

Таблица 1

Полимеризация винилциклогексилового, винил-β-декалилового и винил-β-нафтилового эфиров под влиянием BF_3

Эфир	Температура полимеризации в °С		Количество капель эфирата BF_3 на 0,1 *мол* эфира	Выход полимера в %	Молекулярный вес		Температура размягчения в °С	Внешний вид полимера
	начальная	максимальная			найден	вычислен		
Винилциклогексиловый	2	120	5	95,00	499,1; 497,3	504,76 для $(C_8H_{14}O)_4$	97—102	Твердый, белый
»	19	110	5	95,70	699,4; 698,0	757,14 для $(C_8H_{14}O)_6$	99—110	Твердый, белый
Винил-β-декалиловый	2	135	5	93,00	1446,3; 1458,0	1442,32 для $(C_{12}H_{20}O)_8$		Слегка желтоватый
»	20	130	5	89,00	2031,0; 1919,2	1983,19 для $C_{12}H_{20}O)_{11}$	92—97	Слегка желтоватый
Винил-β-нафтиловый	20	120	9—10	79,00	640,9; 657,9	680,84 для $C_{12}H_{10}O)_4$	136	Твердый, зеленоватый

Таблица 2

Растворимость полученных полимеров

Растворитель	Поливинилциклогексиловый эфир	Поливинил-β-декалиловый эфир	Поливинил-β-нафтиловый эфир
Серный эфир	+	+	+
Ацетон	+	—	+
Метиловый спирт	—	—	—
Этиловый спирт	—	—	—
Пропиловый спирт	—	—	—
Бутиловый спирт	+ трудно	—	+
Бензол	+	+	+
Диоксан	+	+	+
Петролейный эфир	+	+	—
Бензин	+	+	—

ного переосаждения выделенный полимер высушивался в вакуум-эксикаторе при 50—60° (10—15 *мм*). Выходы и характеристика полимеров даны в табл. 1; растворимость полимеров показана в табл. 2.

Полимеризация винил-β-нафтилового эфира. 12 *г* винил-β-нафтилового эфира были заполимеризованы, как описано выше, под влиянием эфирата BF_3. Полученный вязкий продукт растворялся в серном эфире и после нейтрализации катализатора подвергался обработке водяным паром. Выделено 2,60 *г* мономера винил-β-нафтилового эфира и 9,50 *г* его полимера (79% от теорет.). После переосаждения и высушивания в вакуум-эксикаторе полимер имел константы, описанные в табл. 1 и 2.

Сополимеризация винилциклогексилового, винил-β-декалилового и винил-β-нафтилового эфиров с другими простыми виниловыми эфирами под влиянием BF_3

Смесь мономеров, взятая в определенных молярных отношениях, помещалась в описанный ранее прибор. К смеси при перемешивании постепенно добавлялся 5%-ный эфират BF_3. Наблюдалось разогревание

Таблица 3

Характеристика выделенных сополимеров

Исходные виниловые эфиры	Молярное отношение взятых эфиров	Элементарный состав сополимера в %		Мол. вес сополимера	Выходы сополимеров в %	Отношение взятых мономеров в сополимере в мол. %	Примечание
		C	H				
Винилциклогексиловый + винилбутиловый	1 : 1	73,55 73,61	11,59 11,57	1608,0 1697,0	79,0	36,7 : 63,3	Бесцветный, очень вязкий липкий
Венилциклогексиловый + винилфениловый	1 : 1	76,93 76,77	10,13 10,13	1053,0 1068,0	60,7	76,06 : 12,5	Бледно-желтый, т. пл. 55—60°
Винил-β-нафтиловый + винилэтиловый	1 : 1	72,87 72,77	9,40 9,20	1117,0 1166,3	31,0	17,8 : 82,2	Вязкий
Винил-β-нафтиловый + винилэтиловый	1 : 2	69,00 69,20	10,37 10,30	1318,0 1299,0	48,0	2,60 : 97,40	Желтый
Винил-β-нафтиловый + винилфениловый	1 : 2	82,10 82,24	6,63 6,53	597,00 597,10	41,0	37,6 : 62,4	Светло-желтого цвета, т. пл. 63°
Винил-β-декалиловый + винилбутиловый	1 : 1	76,10 76,33	11,52 11,61	2145,7 2088,4	—	38,1 : 61,9	Вязкий бесцветный

смеси. Для фиксирования конца реакции добавлялась еще порция катализатора. Сополимер-сырец обрабатывался обычным способом и после двукратного переосаждения характеризовался (табл. 3).

Полимеризация и сополимеризация винилнафтилового, винилциклогексилового и винил-β-декалилового эфиров под влиянием радикальных инициаторов

1. Полимеризация винил-β-нафтилового и винил-β-декалилового эфиров под влиянием нитрила азоизомасляной кислоты. 100 *г* винил-β-нафтилового эфира и 4 *г* нитрила азоизомасляной кислоты запаивались в 5 ампул (по 20 *г* эфира с 0,8 *г* катализатора в каждую) и нагревались в термостате до 60° в течение 100 час. непрерывно. Затем содержимое ампул обрабатывалось водным паром для отгонки мономера. Полимер переосаждался и высушивался. Выделено 5,6 *г* твердого белого полимера (5,6% от теорет.)

Таблица 4

Полимеризация винил-β-нафтилового и винил-β-декалилового эфиров под влиянием нитрила азоизомасляной кислоты

Эфир	Количество нитрила в %	Выход полимера в %	Мол. вес. полимера	Температура размягчения в °C	Внешний вид полимера
Винил-β-нафтиловый	4	5,6	902,6; 916,7	133—137	Белый, твердый
Винил-β-декалиловый	3	12,7	1601; 1640	94—102	Белый, твердый
То же	5	22,3	1098; 1079	80—85	»

Найдено %: N 2,37; 2,33
$C_{68}H_{62}O_5N_2$ Вычислено %: N 2,83

Винил-β-декалиловый эфир полимеризовался в тех же условиях. Характеристика выделенных полимеров помещена в табл. 4.

Таблица 5

Полимеризация винилциклогексилового и винил-β-декалилового эфиров под влияни ем перекиси бензоила

Эфир	Количество перекиси в %	Выход в %	Температура размягчения в °С	Мол. вес полимера	Внешний вид полимера
Винилциклогексиловый	—	10,3	97—100	2595,00 2570,00	Белый, твердый, получен пр кипячении эфира в течение час.
»	1,0	6,7	—	394,00	Вязкий, бесцветный, получе при нагревании 140 час. до 60
»	5,0	53,6	—	572,7 582,6	Вязкий, $\eta = 0,7079$, прозрач ный
Винил-β-декалиловый	6,0	68,70	91—93	889,6 874,4	Белый, твердый

2. **Полимеризация винил-β-декалилового и винилциклогексилового эфи ров под влиянием перекиси бензоила и нагревания.** 0,1 *мол* винилового эфира и соответствующее количество перекиси бензоила запаивалос в ампулу и нагревалось в термостате до 86° в течение 5 час. Увеличени вязкости не замечалось. Ампулы были оставлены при комнатной темпе ратуре на полтора месяца, после чего реакционная масса превратилас

Таблица 6

Сополимеризация простых виниловых эфиров с метиловыми эфирами акриловой и метакриловой кислот

Взятые эфиры	Молярные отношения эфиров	Выход сополимеров в % к исходной смеси	Найдено в сополимере в % С	Найдено в сополимере в % Н	Отношение мономеров в сополимере в мол. %	Мол. вес сополимера	Температура размягчения в °С	Вязкость η_{20} в сантипуазах	Внешний вид сополимера
Винилциклогексиловый и метилметакрилат	1 : 3	80,0	62,84	8,49	14,3 : 85,7	3318	185—190	1,894	Белый, волокнистый
	1 : 1	52,0	64,30	8,70	22,4 : 77,6	2734	190—195	1,715	Бесцветный, твердый
	3 : 1	26,0	65,75	9,12	30,6 : 69,4	2343	~180	1,200	Белый, твердый
Винилциклогексиловый и метакрилат	1 : 3	32,0	60,30	8,04	16,24 : 83,76	1790	95—100	1,149	Бесцветный, твердый
	1 : 1	25,0	63,9	8,66	31,2 : 69,8	2953	70—75	0,8414	»
	3 : 1	28,0	66,02	9,10	40,8 : 59,2	4124	75—80	0,8513	Бесцветный, твердый, прозрачный
Винил-β-декалиловый и метилметакрилат	1 : 3	66,0	63,66	8,64	10,9 : 89,1	1798	192—200	1,512	Белый, твердый, волокнистый
	1 : 1	38,5	65,30	8,65	21;4 : 78,6	2283	180—189	1,242	Белый порошок
	3 : 1	21,0	69,05	9,65	31,4 : 68,6	1943	150—158	0,9679	Белый легкий порошок
Винил-β-декалиловый и метакрилат	1 : 3	74,0	63,76	8,35	19,8 : 80,2	5007	—	0,9354	Бесцветный, резиноподобный
	1 : 1	42,0	68,87	9,13	36,0 : 64,0	1628	56—62	0,8202	Бесцветный, твердый прозрачный
	3 : 1	22,00	70,79	9,42	44,0 : 56,0	2493	85—90	0,7738	Белый, твердый
Винилфениловый и метилметакрилат	1 : 3	78,2	62,34	8,05	9,82 : 90,18	2818	250—257	2,113	Белый порошок
	1 : 1	54,6	63,51	7,93	14,9 ; 85,1	3213	240—250	2,100	Белый порошок
Винилфениловый и метакрилат	1 : 3	54,0	60,70	7,10	15,4 : 84,6	3757	75—80	1,116	Белый, твердый, резиноподобный
	1 : 1	45,3	63,30	8,25	24,4 : 75,6	2539	95—100	1,154	Белый, твердый
	3 : 1	41,0	65,09	6,92	30,9 : 69,1	3767	98—100	0,9763	«

в очень густую бесцветную жидкость. После переосаждения и высушивания выделены твердые полимеры, характеристика которых дана в табл. 5.

3. **Сополимеризация винилфенилового, винилциклогексилового и винил-β-декалилового эфиров с метиловыми эфирами акриловой и метакриловой кислот под влиянием перекиси бензоила.** Смесь из 5 *г* эфиров и 0,01*г* (0,2%) перкиси бензоила запаивалась в ампулу, которая нагревалась в термостате до 60° в течение 6 час. непрерывно. Полученные сополимеры представляли собой бесцветные прозрачные продукты от вязких жидкостей до твердых веществ. Сополимеры были очищены от мономеров двукратным переосаждением из ацетонового раствора метиловым спиртом и высушивались при 60° и 12 *мм* до постоянного веса. Молекулярный вес определялся криоскопически в бензоле, вязкость 1%-ного бензольного раствора определялась вискозиметром Оствальда, температура размягчения — в толстостенном капилляре. Выходы и характеристика сополимеров показаны в табл. 6.

ВЫВОДЫ

1. Изучалась реакция полимеризации и сополимеризации винилциклогексилового, винил-β-декалилового и винил-β-нафтилового эфиров по ионному и радикальному механизмам.

2. Найдены условия получения с хорошим выходом полимеров винилциклогексилового, винил-β-декалилового и винил-β-нафтилового эфиров и их сополимеров с винилэтиловым, винилбутиловым и винилфениловым эфирами под влиянием эфирата BF_3. Большинство этих полимеров — твердые продукты.

3. Полимеризация винилциклогексилового, винил-β-декалилового и винил-β-нафтилового эфиров под влиянием перекиси бензоила и нитрила азоизомасляной кислоты требует большого (до 6%) количества инициатора, нагревания и времени и сопровождается более низкими выходами полимеров.

4. Винилциклогексиловый, винил-β-декалиловый и винилфениловый эфиры могут быть вовлечены под влиянием перекиси бензоила в сополимеризацию с метиловыми эфирами акриловой и метакриловой кислот; при этом, в зависимости от взятых отношений мономеров, образуются сополимеры различного состава, с содержанием простых виниловых эфиров до 44%.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, Ж. общ. химии 20, 1337 (1950).
2. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, Изв. АН СССР Отд. хим. н. 1954, 911.
3. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, Ж. общ. химии 25, 1550 (1955).
4. В. М. Исагулянц, Н. А. Медзыховская и В. П. Шишков, Докл. АН СССР, 85, 506, 567 (1952).
5. W. Reppe, Acetylene Chemistry, N. Y., 1949, стр. 39.
6. J. Copenhaver, M. Bigelow, Acetylene a. Carbon Monoxide Chemistry, Reinhold Publ. Corp., № 4, 1949, стр. 32—118.
7. М. Ф. Шостаковский, Б. И. Михантьев и Н. Н. Овчинникова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1953, 1056.
8. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1954, 919.
9. М. Ф. Шостаковский и Ф. П. Сидельковская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955, 1085.
10. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 924.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 8

М. И. БАТУЕВ, В. А. ПОНОМАРЕНКО, А. Д. МАТВЕЕВА и А. Д. СНЕГОВА

ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ С—Н НЕКОТОРЫХ АЛКИЛСИЛАН- И ДИСИЛАНХЛОРИДОВ И ИХ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ В СВЯЗИ С ОСОБЕННОСТЯМИ ИХ ХЛОРИРОВАНИЯ*

Хлорирование метилсилан- и хлорметилсиланхлоридов с облучением было впервые проведено лишь в 1945 г. Криблем и Эллиотом [2] и затем особенно подробно изучено в работе Спейера [3]. Хлорирование метилсиланхлоридов изучалось и в ряде других работ [4]. При этом были обнаружены некоторые явления, которые сравнительно с результатами хлорирования соответствующих углеродистых соединений носят, как это подчеркивает Спейер, существенно специфический (аномальный) характер в следующем смысле. У хлорметилсиланхлоридов из хлорметильных и метильных групп резко преимущественно хлорируются первые, что не наблюдается у соответствующих углеродных соединений **. При этом хлорирование хлорметильных групп по сравнению с метильными у хлорметилсиланхлоридов значительно возрастает по мере накапливания в молекуле атомов хлора:

$$\underset{\text{Б}}{\underline{(CH_3)_3Si}} - \underset{\text{А}}{\underline{CH_2Cl}} \quad \text{хлорирование в А} > \text{Б}$$

$$\underset{\text{Б}}{\underline{(CH_3)_2Si(Cl)}} - \underset{\text{А}}{\underline{CH_2Cl}} \quad \text{» в А} \gg \text{Б}$$

$$\underset{\text{Б}}{\underline{CH_3Si(Cl_2)}} - \underset{\text{А}}{\underline{CH_2Cl}} \quad \text{» в А} \ggg \text{Б}$$

Преимущественный характер хлорирования хлорметильной группы хлорметилсиланхлоридов ярко иллюстрируется сравнением двух отношений количеств продуктов хлорирования $(CH_3)_3XCl (X = C, Si)$, вычисленных на основании данных табл. 1:

$$\frac{(CH_3)_2C(Cl)CHCl_2}{(CH_3)C(Cl)(CH_2Cl)_2} = 0{,}67; \quad \frac{(CH_3)_2Si(Cl)(CHCl_2)}{(CH_3)Si(Cl)(CH_2Cl)_2} = 4{,}9.$$

* Настоящая статья в значительной степени связана с содержанием статьи [1].

** Из соотношения количеств продуктов хлорирования, получающихся при хлорировании $(CH_3)_3Si - CH_2Cl$, именно [3]:

$$\frac{(CH_3)_3SiCHCl_2}{(CH_3)_2Si(CH_2Cl)_2} = 0{,}66,$$

можно, казалось бы, заключить, что существенно преимущественного хлорирования хлорметильной группы в этом соединении почти не наблюдается; такое заключение и делалось [5]. Однако при этом надо учитывать следующее: в соединении $(CH_3)_3Si - CH_2Cl$ число связей С—Н метильных групп в 4,5 раза превышает число связей С—Н хлорметильной группы и, несмотря на это, абсолютное количество прохлорированных связей С—Н хлорметильных групп все же больше, чем абсолютное количество прохлорированных связей С — Н метильных групп. Таким образом, и в этом случае большая активность хлорметильной группы в отношении хлорирования оказывается совершенно очевидной.

Таблица 1

Распределение продуктов хлорирования $(CH_3)_3Cl$ в мол. % [3]

Формула соединения	X-C	X-Si
$(CH_3)_3XCl$	Нет данных	41,5
$(CH_3)_2X(Cl)CH_2Cl$	8,4	39,0
$(CH_3)_2X(Cl)CHCl_2$	15,5	11,7
$(CH_3)_2X(Cl)CCl_3$	Следы	1,2
$(CH_3)X(Cl)(CH_2Cl)_2$	22,9	2,4
$X(Cl)(CH_2Cl)_3$	3,1	—
$CH_3X(Cl)(CH_2Cl)(CHCl_2)$	10,9	Следы

Существенной особенностью хлорирования метилсиланхлоридов является также резкая деактивация молекул этих соединений в отношении хлорирования, нарастающая в ряду от соединения I к соединению IV:

I. $(CH_3)_4Si$; II. $(CH_3)_3SiCl$; III. $(CH_3)_2SiCl_2$; IV. CH_3SiCl_3

Было найдено [3], что, например, скорость хлорирования $(CH_3)_3SiCl$ в 9 раз превышает скорость хлорирования $(CH_3)_2SiCl_2$. Но при этом важно подчеркнуть, что если хлорирование соединений I—IV уже началось и появились хлорметильные группы, то дальнейшее хлорирование их идет с большой скоростью. Так, при хлорировании CH_3SiCl_3 в жидкой фазе [6] промежуточных продуктов хлорирования этого соединения, т. е. $(CH_2Cl)SiCl_3$, $(CHCl_2)SiCl_3$, обнаружить не удается, а только лишь — конечный продукт хлорирования, именно $(CCl_3)SiCl_3$. Однако, как установлено нами, и сами хлорметильные группы все более деактивируются в отношении хлорирования по мере накапливания у атома кремния атомов хлора. Так, при хлорировании эквимолярной смеси * $Cl_3Si(CH_2Cl)$ и $Cl_2Si(CH_3)(CH_2Cl)$ (табл. 2) по отношению к общему количеству смеси из 50% первого соединения прохлорировалось лишь 7,5%, из 50% второго — 42,5%. Другими словами, из взятой смеси соединений резко преимущественно прохлорировался действительно хлорметилсиланхлорид с меньшим числом замещенных в нем на хлор метильных групп $Cl_2Si(CH_3)(CH_2Cl)$, причем в нем прохлорировалась в первую очередь хлорметильная группа.

Таблица 2

Распределение продуктов хлорирования смеси $^1/_1 Cl_3Si(CH_2Cl)$ и $Cl_2Si(CH_3)(CH_2Cl)$ (в процентах ко всему количеству смеси)

	Результаты хлорирования компонентов смеси	
	$Cl_3Si(CH_2Cl)$	$Cl_2Si(CH_3)(CH_2Cl)$
Взято для хлорирования	50	50
Остаток от хлорирования	42,5	7,5
Прохлорировалось	7,5	42,5

* Хлорирование смеси $CH_3Si(Cl_2)CH_2Cl$ и Cl_3SiCH_2Cl. В колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и трубкой для подвода хлора, было загружено 54,5 *г* (0,3 *мол*) $CH_3Si(Cl_2)CH_2Cl$ (т. кип. 121°) и 61,3 *г* (0,3 *мол*) Cl_3SiCH_2Cl (т. кип. 117°). Хлорирование проводилось при температуре 100—105° и облучении кварцевой лампой в течение 57 час. Конечная температура кипения смеси 138°. Привес 4,2 *г*. После разгонки на колонке в 35 теоретических тарелок было получено 45 *г* смеси (т. кип. 117,5—119,5°) исходных продуктов, не вступивших в реакцию, и 57,6 *г* продуктов хлорирования. Анализ состава последних произведен методом комбинационного рассеяния света. Данные анализа приведены в табл. 2.

Для уяснения рассмотренных выше закономерностей хлорирования необходимо учитывать ряд факторов строения реагирующих молекул и условий реакции. В настоящей работе мы задались лишь целью проследить по спектрам комбинационного рассеяния за тем, как изменяется состояние реагирующих с хлором связей С—Н в зависимости от строения молекулы и наличия в ней электроотрицательных атомов хлора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры снимались на отечественном трехпризменном спектрографе ИСП-51 со средней камерой от возбуждающей ртутной линии 4358 Å. Все вещества перед снятием спектра дважды перегонялись на колонке в 35 теоретических тарелок. Вторая перегонка производилась непосредственно в сосуд для снятия спектра; при этом принимались меры против попадания влаги. Физические свойства исследованных соединений приведены в табл. 3, их спектры — в табл. 4.

Таблица 3

Физические свойства метилсиланхлоридов, хлорметилсиланхлоридов и других соединений

№ соединения	Формула соединения	Т. кип. в °С (р. в *мм* рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено
1	$Si(CH_3)_4$	25,5 (755)	0,6454	1,3634	30,37	30,28
2	$ClSi(CH_3)_3$	56,4	0,8586	1,3885	29,88	29,91
3	$Cl_2Si(CH_3)_2$	69,7(752,3)	1,0720	1,4038	29,44	29,54
4	Cl_3SiCH_3	65,5(745)	1,2630	1,4110	29,37	29,17
5	$Cl_3SiCH(Cl_2)$	143,5(747)	1,5518	1,4714	39,22	38,85
6	$Cl_3SiCH(Cl)SiCl_3$	211(755,5)	1,6521	1,4925	55,76	56,42
7	Cl_3SiCH_2Cl	117(752)	1,4646	1,4541	33,99	34,01
8	$Cl_3SiCH_2SiCl_3$	182,7(745)	1,5567	1,4740	51,58	51,13
9	$Cl_3SiCH_2CH_2SiCl_3$	201,5(726)	—	—	—	—
10	$Cl_3SiCH(Cl)CH_2SiCl_3$	226,2(746)	1,5887	1,4934	60,65	61,05
11	$CH_3Si(Cl_2)(CHCl_2)$	148(745,5)	1,4136	1,4700	39,07	39,22
12	$CH_3Si(Cl_2)(CH_2Cl)$	121(740)	1,2858	1,4500	34,98	34,38
13	$(CH_3)_2C(Cl)(CH_2Cl)$	105,6(752)	1,0950	1,4370	30,39	30,33
14	$(CH_3)_2Si(Cl)(CH_2Cl)$	114,3(752,5)	1,0862	1,4368	34,48	34,75
15	$(CH_3)_2CHSiH(Cl_2)$	96,5(741)	1,0696	1,4209	—	—
16	$(CH_3)_2CHSiCl_3$	119,3(745)	1,2024	1,4332	38,39	38,43
17	$(CH_3)_3Si(CH_2Cl)$	97,2(799)	0,8861	1,4179	35,00	35,12
18	$Cl_3SiCH_2CH_2CH_3$	122,5(729,5)	1,2028	1,4250	38,27	38,43
19	$Cl_2SiHCH_2CH_2CH_3$	101,5(747,5)	1,0655	1,4200	—	—

Таблица 4

Спектры комбинационного рассеяния света метилсиланхлоридов, хлорметилсиланхлоридов и других соединений

1. $Si(CH_3)_4 \cdot \Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 201(5), 245(4), 595(10), 697(4), 863(4 дв, ш), 1265(2), 1421(3), 2899 (10ш), 2958(10 ш)

2. $ClSi(CH_3)_3 \cdot \Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 187(7 ш), 239(6ш, дв), 469(7ш), 637(10р), 703(3ш), 762(4), 852(3ш), 1256(3), 1301(0), 1416(5), 2900(10), 2969(9ш)

3. $Cl_2Si(CH_3)_2 \cdot \Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 177(7ш), 241(6ш, дв), 464(10), 533(3ш), 696(6), 805(3), 842(0) 1265(2), 1393(4), 1409(2), 2907(10ш), 2977(9ш)

4. $Cl_3SiCH_3 \cdot \Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 161(7ш), 230(6ш, дв.), 448(10), 570(4ш, дв, полоска), 762(5), 803(1дв), 1269(2), 1408(4), 2914(10), 2988(8ш)

5. $Cl_3SiCH(Cl_2) \cdot \Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 114(5), 166(8), 196(4), 238(5), 264(3), 336(10), 468(10), 602(3*), 615(3*), 646(5), 740(5), 829(3), 1147(4), 1192(4), 1397(0), 1457(1), 2963(6)

6. $Cl_3SiCH(Cl)SiCl_3 \cdot \Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 84(3*), 112(3*), 121(3*), 159(3*), 176(1**), 191(5**), 206 (1**), 330(10), 479(9), 594(4), 622(2), 648(3), 772(4), 791(0), 821(1), 1069(3), 1351(0), 2896(4)

7. $Cl_3SiCH_2Cl \cdot \Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 166(7), 214(6), 277(5), 315(0), 456(10), 479(1), 596(4ш, дв, полоска), 677(7), 801(5), 1103(3), 1190(2), 1389(5*), 1407(2*), 2761(2) 2935(10), 2987 (8)

8. $Cl_3SiCH_2SiCl_3 \cdot \Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 120(7), 171(1)189(7*), 200(7*), 248(4), 309(9р), 465(10), 565(3*)—581(5*)—609(2*) (полоска), 698(4ш), 796 (3ш), 1087(3), 1344(4), 1371(1), 2887(8), 2924(4).

9. $Cl_3SiCH_2CH_2SiCl_3 \cdot \Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 101(5), 131(7), 165(3), 198(4*), 214(3*), 239(2), 299(7), 482(10), 569(3*) — 587(3*)— 601(3*) (полоска), 767(4), 993(3), 1210(0), 1270(5), 1406(4), 2894(10), 2929(4), (линия 101 на конце фона крыла линии Релея)

10. $Cl_3SiCH(Cl)CH_2SiCl_3 \cdot \Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 72(2*), 106(3*), 115(3*), 135(6*), 172(4), 197(6), 225(3р), 266(3), 312(10), 361(3), 422(1), 455(1), 493(10), 578(4*), 592(4*), 615(1*), 638(5), 675(0), 733(2), 767(5), 799(1), 826(6), 891(2), 1006(4), 1154(4), 1222(5), 1256(0), 1289(6 р), 1320(0), 1353(0), 1390(4), 2888(6), 2917(5*), 2934(3*), (линии 73—135 на фоне крыла линии Релея).

11. $CH_3Si(Cl_2)(CHCl_2) \cdot \Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 117(2 ш. дв.), 145(2*), 168(5*), 186(5*), 208(3*), 243 (3ш. дв), 263(2*), 273(2*), 325(7р), 346(6 р), 477(6*), 493(7*), 567(3, полоска), 614(4), 722(4*), 744(3*), 786(2), 840(3), 1190(3*), 1222(2*), 1261(0), 1300(0), 1338(0), 1402 (3ш), 2908(10), 2950(3*), 2972(6*), 2984(6*), (линии 117—208 на фоне крыла линии Релея)

12. $CH_3Si(Cl_2)(CH_2Cl) \cdot \Delta\nu^{-1}$ *см*$^{-1}$: 165(5), 187(5), 226(6), 270(5), 310(2), 474(10), 553 (3ш), 655(6), 695(2), 736(4), 771(2), 803(3), 827(3), 1105(3), 1189(2), 1234(0), 1263(1). 1398(4), 2910(10), 2937(9), 2984(9 ш).

13. $(CH_3)_2C(Cl)(CH_2Cl) \cdot \Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 195(1 ш), 212(1), 235(1), 277(4), 362(5), 420(4), 466(1), 522(1), 576(5ш), 626(5ш), 694(1), 726(6ш), 754(2ш), 815(5*)— 828(3*) (полоска), 938(0), 968(0), 1114(3), 1155(0), 1239(0), 1276(2), 1384 (0), 1441(4**), 1455(3**), 2914 (3*), 2937(6*), 2964 (2**), 2984(ш**), 3006(2**), (линия 195 на конце фона крыла линии Релея).

14. $(CH_3)_2Si(Cl)(CH_2Cl). \Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 123(2), 191(6ш), 233(5ш), 266(3), 299(2), 483 (6ш), 611(2*), 622(9*), 660(1**), 686(4**), 710(1**), 758(5), 800(1), 829(1), 859 (1), 1194(1), 1259(1), 1402(4 дв. ш), 2905(10*), 2939(3*), 2974(10**), 2989(2**)

15. $(CH_3)_2CHSiH(Cl)_2 \cdot \Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 151(3*), 173(2*), 183(5*), 286(5), 355(2), 397(2), 495(10р), 517(5 р), 567(4ш), 643(4), 673(2), 801(5ш), 881(5р), 1079(3), 1245(5), 1283(2), 1448(4), 1469(4), 2196 (9 полоска), 2727(1), 2870(10* р), 2901(3*р), 2936(3*), 2964(8*дв), (линии 151—183 на фоне крыла линии Релея).

16. $(CH_3)_2CHSiCl_3 \cdot \Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 128(6ш), 180(7), 211(5), 307(2*), 319(6*), 344(0), 413(6), 457(10), 572(3*)— 588(3*)— 603(3*) (полоска), 679(3ш), 880(5), 971(1), 1005(1), 1071(3), 1203(2), 1244(5), 1277(1), 1450 (5*), 1468(4*), 2724(1), 2874(10*), 2910(3*), 2936 (5*), 2958(7*), 2972(3*), (линии 128—211 на фоне крыла линии Релея.

17. $(CH_3)_3Si(CH_2Cl) \cdot \Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 203(7ш), 238(6ш), 289(5), 584(10), 644(4), 701(5), 743(6), 856(4ш, дв, полоска), 1108(3), 1175(1), 1261(2), 1399(4*), 1416 (4*), 2900(10**), 2933(4**), 2960(9** ш), 2974(9**)

18. $Cl_3SiCH_2CH_2CH_3 \cdot \Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 127(2), 169(6ш, полоска), 209(6*р), 232(3*ш), 287(2 ш), 318(2), 337(7), 458(6р), 478(8р), 566(3*), 581(3*), 594(3*), 681(2**), 698(2**), 757(3), 879(3*), 898(3*), 1032(4), 1070(3), 1206(5), 1246(2), 1303(3ш), 1342(2), 1390(4*), 1407(4*), 1454 (8 ш), 2663(1 дв), 2738(2), 2872(10*), 2910(5*), 2936(7*), 2968(6*), 2991(1*)

19. $Cl_3SiHCH_2CH_2CH_3 \cdot \Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 123 (1*), 173(6*), 184(5*), 240(2*ш), 268(4*р), 293 (2*, дв), 347(3), 396(4), 496(9*), 511(6*), 561(3ш), 648(2*), 667(2*), 685(4*р), 714(1), 743(3), 781(3*), 802(4*), 832(3*) 847(3*), 882(3**), 899(3**), 1012(1), 1036(4), 1071(3), 1207(4), 1245(2), 1304 (2ш), 1346(3), 1459(6ш), 2206(8, полоска), 2736(0), 2876(10*), 2914(5*), 2939(7*), 2971(4*), 2996(1*), (линии 123—293 на фоне крыла линии Релея*).

Интенсивности приведены в десятибалльной визуальной шкале. Обозначения при интенсивностях: ш — широкая линия; р — резкая линия; дв — двойная линия; звездочками обозначены линии, расположенные на фоне, общем с соседними линиями, обозначенными тем же количеством звездочек.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Как было ранее нами показано [1], электронизация связей С—Н метиленовых и метильных групп и ориентирующее влияние хлорсилильных групп усиливаются в ряду $(C_2H_5)_3SiCH_2CH_3 \rightarrow (C_2H_5)Si(Cl)$-$CH_2CH_3 \rightarrow (C_2H_5)Si(Cl_2)CH_2CH_3 \rightarrow Cl_3SiCH_2CH_3$ при особенно сильном возрастании электронизации (повышении эффективной электронной плотности [8]) связей С—Н метиленовых групп, выражающемся в повышении частот колебаний этих связей, росте их энергий при одновременном сокращении в них межатомных расстояний.

У рассматриваемых нами метилсиланхлоридов алкильные цепочки со-

стоят всего лишь из одной метильной группы. Поэтому, если у тетраэтил-силана — $Si(C_2H_5)_4$ — в отличие от нормальных парафинов более электронизованными оказываются связи С—Н соседних с центральным атомом метиленовых групп (1), то у метилсиланхлоридов соседними с центральным атомом являются метильные группы, связи С—Н которых и оказываются сильно электронизованными*. Действительно, как показывают данные табл. 5, электронизация связей С—Н метильных групп тет раметилсилана значительно выше, чем у связей С—Н метиленовых и ме

Таблица 5

Колебательные частоты связей С — Н метиленовых и метильных групп различны соединений

Соединения	Колебательные частоты в $см^{-1}$									
Норм. парафины CH_2	2853	—	—	2908	—	—	—	—	—	—
CH_3	—	2879	—	—	—	2938	—	2967	--	—
$Si(C_2H_5)_4$ CH_2	—	—	—	2908	—	—	—	2968	—	—
CH_3	—	2879	—	—	—	2940	2955	—	—	—
$Cl_3Si(C_2H_5)$ CH_2	—	—	—	—	—	2931	—	—	—	2996
CH_3	—	—	2895	—	—	—	2946	—	2978	—
$Si(CH_3)_4$	—	—	2899	—	—	—	2958	—	—	—
$ClSi(CH_3)_3$	—	—	2900	—	—	—	—	2969	—	—
$Cl_2Si(CH_3)_2$	—	—	—	2907	—	—	—	—	2977	—
$Cl_3Si(CH_3)$	—	—	—	—	2914	—	—	—	—	298[illegible]

тильных групп нормальных парафинов и метильных групп тетраэтилси лана; она близка к электронизации связей С—Н метиленовых груп тетраэтилсилана, соседних с центральным атомом кремния.

По мере замещения в $(CH_3)_4Si$ метильных групп на атомы хлора пр исходит нарастание электронизации связей С—Н метильных групп, к торая достигает максимума у $Cl_3Si(CH_3)$ аналогично тому, как у эти силанхлоридов электронизация связей С—Н метиленовых и метильны групп достигает максимума у $Cl_3Si(C_2H_5)$. При этом, если, как мы виде [1], у этилсиланхлоридов накапливание у центрального атома кремни атомов хлора приводит к возрастанию отклоняющего воздействия по этих атомов на атакующую молекулу хлора, и процесс хлорирован у $Cl_3SiC_2H_5$ переносится из α- в β-положение, а у пропилсиланхлорид также и в γ-положение, то аналогично этому происходит возрастание о клоняющего воздействия поля атомов хлора и в метилсиланхлорида при переходе от $Si(CH_3)_4$ к $Cl_3Si(CH_3)$. Но так как у метилсиланхлорид алкильная цепочка состоит всего лишь из одного звена, а не из двух

* Об электронизации и протонизации связей см. [8].

трех, как у этил- и пропилсиланхлоридов, то указанное отклоняющее воздействие поля атомов хлора в ряде метилсиланхлоридов, естественно, проявляется просто в торможении хлорирования при переходе от $Si(CH_3)_4$ к $Cl_3Si(CH_3)$, а у хлорметилсиланхлоридов в упомянутой деактивации и самих хлорметильных групп. В этом смысле ни о каком аномальном процессе хлорирования этих соединений говорить на самом деле не приходится.

Таблица 6

Частоты связей С — Н хлорметилсиланхлоридов и других соединений в $см^{-1}$

№ соединения	Соединение	CH_3**			CH_2**		CH
1	Парафины*	2879	2938	2967	2853	2908	2870
2	$(CH_3)_4Si$	2899	2958	—	—	—	—
3	$Cl_3SiCHCl_2$	—	—	—	—	—	2963
4	Cl_3SiCH_2Cl	—	—	—	2935	2987	—
5	$(CH_3)Si(Cl_2)(CHCl_2)$	2908	2950	2984	—	—	2972
6	$(CH_3)Si(Cl_2)(CH_2Cl)$	2910	—	2984***	2937	2984***	—
7	$(CH_3)Si(Cl)(CH_2Cl)$	2905	—	2974	2939	2989	—
7а	$(CH_3)_2C(Cl)(CH_2Cl)$	2914	2964	2984	2937	3006	—
8	$(CH_3)_3Si(CH_2Cl)$	2900	—	2960	2933	2974	—

* Для CH_3 и CH_2 — нормальные парафины; для CH — разветвленные.

** Первый столбик — симметричные колебания, второй и третий — антисимметричные.

*** Слившиеся частоты; частота С—Н метильной группы несколько ниже, метиленовой несколько выше указанного среднего положения.

Обратимся теперь к выяснению состояния связей С—Н хлорметильных групп хлорметилсиланхлоридов сравнительно с состоянием связей С—Н этих же групп у хлорметилметанхлоридов. Под влиянием атомов хлора хлорметильных групп в них наблюдается необычно резкое дальнейшее повышение электронизации, а не протонизации, метиленовых и метинных связей С—Н. Сказанное подтверждается данными табл. 6. Действительно, у Cl_3SiCH_2Cl и у $Cl_3Si(CHCl_2)$, располагающими соответственно одной метиленовой и одной метинной группами, частоты колебаний связей С—Н этих групп больше, чем на 80—90 $см^{-1}$, превышают частоты колебаний связей С—Н метиленовых и метинных групп парафинов, а также значительно превышают частоты колебаний связей С—Н метильных групп как парафинов, так и других приведенных в табл. 6 соединений (сопоставлять следует частоты симметричных колебаний с частотами симметричных, частоты антисимметричных — с частотами антисимметричных колебаний). Значительность этого повышения подчеркивается также и тем, что, например, у парафинов частоты колебаний связей С—Н метинных и метиленовых групп лежат существенно ниже частот связей С—Н метильных групп. В других соединениях с хлорметильными группами (№ 5—8, табл. 6) высокая электронизация связей С—Н метинных и метиленовых групп сохраняется.

Однако у хлорметилметанхлоридов связи С—Н хлорметильных групп также в весьма сильной степени электронизованы, как это можно видеть на примере соединения № 7а, табл. 6. Следовательно, для понимания различия в поведении хлорметильных групп указанных соединений необходимо выявить дополнительные факторы особенной в отношении хлорирования активности хлорметильных групп хлорметилсиланхлоридов сравнительно с хлорметилметанхлоридами, или же, напротив, выявить обстоятельства, которые тушат или маскируют активность хлорметильных групп хлорметилметанхлоридов в отношении хлорирования.

Одним из таких факторов, очевидно является различие в пространственном расположении метильных и хлорметильных групп в указанных производных силана и метана. Вследствие значительно больших размеров атома кремния примыкающие к нему метильные и хлорметильные группы в хлорметилметилсиланхлоридах расположены на большем расстоянии друг от друга, чем в соответствующих углеродистых аналогах, как это показано на фигуре. Вследствие этого в случае хлорметилметилметанхлоридов, у которых хлорметильные и метильные группы расположены более тесно, вероятность для атакующей молекулы, атома или положительного иона хлора столкнуться со связями C—H соседней метильной группы возрастает. Выходит, что в свете изложенного выше «аномально» (вопреки Спейеру [3]) хлорирование протекает у хлорметилметанхлоридов, а не у хлорметилсиланхлоридов.

Что касается большей активности в отношении хлорирования хлорметильных групп сравнительно с метильными в той же самой молекуле (например $CH_3Si(Cl_2)CH_2Cl$ и др.), то кроме фактора значительной электронизации C—H связей метильной и метиленовой групп (табл. 6) при этом следует, очевидно, учесть также наличие в хлорметильной группе полярной связи C—Cl, влияющей на ориентацию к этой группе молекул хлора, что, надо полагать, имеет место и в таких молекулах, как Cl_3SiCH_2—CH_2Cl, $Cl_3SiCH(Cl)CH_3$, $C_4H_5CH_2Cl$, $F_3CCH_2CH_2Cl$ и т. д.

Вывод о том, что накопление атомов хлора как у кремния, так и в алкильной цепи, приводит к значительному повышению электронизации, т. е. к росту эффективной электронной плотности [8] связей C—H этой цепи, находит подтверждение и для ряда других кремнеорганических соединений, представленных в табл. 7. На вопросе о связи этих изменений с особенностями хлорирования их в данной статье мы не останавливаемся. Отметим лишь, что факторами, определяющими направление процесса хлорирования, его интенсивность и характер (ионный, радикальный), являются химическое строение реагирующих молекул и условия реакций (катализаторы, температура, то или иное специальное освещение реакционного сосуда и т. д.). Результирующее влияние всех этих факторов складывается из их взаимосвязи: то или иное строение атакуемой молекулы может оказывать существенное влияние, например, на степень поляризации атакующей молекулы хлора и направлять ее поэтому, а также в зависимости от геометрии атакуемой молекулы, от природы входящих в ее состав атомов, от степени поляризации ее связей и т. д., в определенную часть молекулы, отклонять от другой ее области и т. д. Среди всех этих факторов в ряде случаев существенную роль, очевидно, играет и степень электронизации связей атакуемой молекулы *, на что до последнего времени не обращалось внимания.

* См. [8], а также [1, 7].

Таблица 7

Частоты связей С — Н некоторых кремнеорганических и других соединений

	Соединение	Частоты связей в $см^{-1}$					
		CH_3**			CH_2**		CH
1	Парафины*	2879	2938	2967	2853	2908	2870
2	$Si(CH_3)_4$	2899	2958		—	—	—
3	$Cl_3SiCH_2CH_3$	2895	2946	2978	2931	2996	—
4	$(CH_3)_2CHSiCl_3$	2874	2936	2972	—		2958
5	$Cl_3SiCH_2CH_2CH_3$	2872	2936	2968	—	—	—
	α-положение	—	—	—	2936	2991	—
	β-положение	—	—	—	2910	2965***	—
6	$Cl_3SiCH_2CH_2Cl$ [6]						
	α-положение	—	—	—	2940	3006	—
	β-положение	—	—	—	2912	2967	—
7	$Cl_3CCH_2CH_2Cl$ [6]						
	α-положение	—	—	—	2943	3020	—
	β-положение	—	—	—	2917	2977	—
8	$Cl_3SiCH_2SiCl_3$	—	—	—	2887	2929	—
9	$Cl_3SiCH(Cl)SiCl_3$	—	—	—	—	—	2896
10	$Cl_3SiCH_2CH_2SiCl_3$	—	—	—	2894	2928	—
11	$Cl_3SiCH(Cl)CH_2SiCl_3$	—	—	—	2888	2934	2917

* Для CH_3 и CH_2 — нормальные парафины; для CH — разветвленные.
** Первый столбик — симметричные колебания, второй и третий — антисимметричные [6].
*** Примерное положение слившейся с фоном этой частоты.

ВЫВОДЫ

1. По мере увеличения числа атомов хлора у кремния и в алкильных цепях алкилсиланхлоридов происходит закономерное повышение электронизации (увеличение эффективной электронной плотности) соответствующих связей С—Н.

2. Констатированные в ряде работ аномалии в хлорировании метилсиланхлоридов и хлорметилсиланхлоридов сравнительно с последующими членами их гомологического ряда и углеродистыми аналогами не подтверждаются. Аномальным скорее следует считать направление хлорирования хлорметилметанхлоридов, у которых оно обусловлено некоторым осложняющим процесс пространственным затруднением.

Институт горючих ископаемых и
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
23.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Батуев, А. Д. Петров, В. А. Пономаренко и А. Д. Матвеева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1956**, 1070.
2. R. Krieble, J. Elliot, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1810 (1951).
3. L. Speier, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 824 (1951).
4. В. А. Пономаренко и В. Ф. Миронов, Докл. АН СССР, **94**, 435 (1954).
5. J. McBride, H. Beachell, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2532 (1948).
6. F. Runge, W. Zimmermann, Ber. **87**, 282 (1954).
7. М. И. Батуев, А. Д. Петров, В. А. Пономаренко и А. Д. Матвеева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1956**, 1243.
8. М. И. Батуев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1956**, 1329; Ж. общ. химии **26**, 2336 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1958, № 8

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

К. А. АНДРИАНОВ, В. Е. НИКИТЕНКОВ, Л. А. КУХАРЧУК и Н. Н. СОКОЛОВ

СИНТЕЗ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ФЕНИЛЕНСИЛОКСАННЫМИ ЦЕПЯМИ МОЛЕКУЛ

Кремнеорганические соединения со смешанными фениленсилоксанными цепями молекул представляют значительный интерес для изучения их свойств в сравнении с полиорганосилоксанами. Как известно, полидиметилсилоксаны являются весьма эластичными полимерами с большой гибкостью силоксанных цепей молекул. Интересно проследить влияние бензольного кольца, входящего в силоксанную цепь молекулы, на теплостойкость и эластичность полифениленсилоксанных полимеров. Нами начаты широкие исследования в области синтеза и изучения свойств полимеров с фениленсилоксанными цепями молекул.

В настоящем сообщении описываются первые представители соединений с фениленсилоксанными цепями молекул, обрамленными метильными группами, которые нами были получены действием магния на *p*-дибромбензол с последующим разложением реактива Гриньяра диметилдихлорсиланом. Опыты показали, что реакция идет по схеме

$$C_6H_4Br_2 + 2Mg + 2(CH_3)_2SiCl_2 \rightarrow 2MgClBr + Cl-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-Cl, \qquad (1)$$

при этом образуется 1,4-бис-(диметилхлорсилан)бензол.

Однако из-за большой чувствительности к влаге 1,4-бис-(диметилхлорсилан)бензола выход его резко снижается за счет попадания влаги в процессе отделения твердых продуктов, образующихся в этом синтезе. При этом наблюдается резкое увеличение количества твердых продуктов. Мы использовали большую чувствительность к гидролизу 1,4-бис-(диметилхлорсилан)бензола для получения продуктов уплотнения с фениленсилоксанными цепями молекул. Для этого был применен, при отделении жидкой фазы от твердых продуктов реакции, влажный эфир с таким расчетом, чтобы ввести в продукт реакции на 1 *мол* 1,4-бис-(диметилхлорсилан)бензола 0,5 *мол* воды. Используя этот метод, были получены фениленсилоксаны. Реакция проходила по такой схеме:

$$Cl-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-Cl + Cl-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-Cl \xrightarrow{H_2O} 2HCl +$$

$$+ Cl-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-O-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-Cl. \qquad (2)$$

$$Cl-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-O-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-Cl + Cl-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-Cl \xrightarrow{H_2O}$$

$$2HCl + Cl-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-O-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-O-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-Cl \qquad (3)$$

Таблица

Формула соединения	Т. кип. в °С		d_4^{20}	n_D^{20}	MR	
	при 748 мм *	при p мм			найдено	вычислено
$Cl-Si(CH_3)_2-C_6H_4-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-C_6H_4-Si(CH_3)_2-Cl$	297	197—198 [1]	1,1089	1,5507	135,68	136,07
$Cl-Si(CH_3)_2-C_6H_4-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-C_6H_4-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-C_6H_4-Si(CH_3)_2-Cl$	365	—	1,0960	1,5522	198,34	198,79
$Cl-Si(CH_3)(C_6H_5)-O-Si(CH_3)(C_6H_5)-Cl$	—	234—235 [2]	1,2147	1,5717	88,64	88,27

* Температура кипения определялась по Сиволобову.

При изучении указанных реакций были выделены два продукта уплотнения 1,4-бис-(диметилхлорсилан)бензола (2) и (3). Свойства синтезированных новых соединений приведены в таблице.

При подготовке мономеров для синтеза соединений с фениленсилоксанными цепями молекул, обрамленными метилфенильными группами, ректификацией увлажненного метилфенилдихлорсилана был выделен не описанный в литературе 1,3-(метилфенилхлор) дисилоксан

$$\begin{array}{ccccccccc} & & CH_3 & & & & CH_3 & & \\ & & | & & & & | & & \\ Cl & — & Si & — & O & — & Si & — & Cl \\ & & | & & & & | & & \\ & & C_6H_5 & & & & C_6H_5 & & \end{array}$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Получение из 1,4-бис-(диметилхлорсилан)бензола соединений с фениленсилоксанными цепями молекул. К $C_6H_4(MgBr)_2$, приготовленному из 24,3 *г* (1 *мол*) магния, 118 *г* (0,5 *мол*) *p*-дибромбензола (т. пл. 87,8°) в 400 *мл* эфира в присутствии кристаллика йода, прибавлялось 129 *г* (1 *мол*) диметилдихлорсилана с 55,80% Cl (вычислено 54,96% Cl). После кипячения при 42—45° в течение 6 час. твердые производные магния промывали эфиром, содержащим 4,5 *г* воды. При разгонке реакционной смеси в вакууме получили 56 *г* (выход 47,5%) вещества (2) с т. кип. 197—198° (1 *мм*) и 3,7 *г* (выход 3,3%) вещества (3) с т. кип. 365°.

Найдено %: C 50,14; Si 23,34; Cl 14,96; H 6,71
$C_{20}H_{32}OSi_4Cl_2$. Вычислено %: C 50,92; Si 23,82; Cl 15,03; H 6,84

Мол. вес.: найдено 471: вычислено 471,7

Найдено %: C 52,00; Si 24,05: Cl 10,37; H 7,32
$C_{30}H_{48}O_2Si_6Cl_2$. Вычислено %: C 52,98; Si 24,78; Cl 10,42; H 7,11

Мол. вес: найдено 607; вычислено 680

2. Получение 1,3-(метилфенилхлор)дисилоксана. При ректификации 170 *г* предварительно увлажненного метилфенилдихлорсилана было получено 27,9 *г* (выход 16,4%) вещества с т. кип. 234—235° (2 *мм*), соответствующего 1,3-(метилфенилхлор)дисилоксану

Найдено %: C 51,61; C 21,96; Si 17,14; H 4,63
$C_{14}H_{16}OSi_2Cl_2$. Вычислено %: C 51,36; Cl 21,66; Sl 17,16; H 4,93

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы два продукта уплотнения 1,4-бис-(диметилхлорсилан)бензола.
2. Выделен 1,3-(метилфенилхлор)дисилоксан.

Всесоюзный электротехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
1.III.1958

О. Ю. ОХЛОБЫСТИН и Л. И. ЗАХАРКИН

ДЕЙСТВИЕ АЛЮМИНИЙТРИАЛКИЛОВ НА ТРЕХХЛОРИСТЫЙ ФОСФОР

Взаимодействие алюминийтриалкилов с треххлористым фосфором до настоящего времени не изучено. Литий-, магний- и цинкорганические соединения алкилируют треххлористый фосфор до триалкилфосфинов. При действии на треххлористый фосфор кадмийорганических соединений, получаемых через реактив Гриньяра, образуются с невысокими выходами (26—43%) алкилдихлорфосфины [1]. Хараш [2] при нагревании тетраэтилсвинца с PCl_3 при 110° в течение 30 час. получил с 90%-ным выходом этилдихлорфосфин. Действие диалкилртути [3, 4] на треххлористый фосфор дает трудно разделимые смеси алкилдихлор- и диалкилхлорфосфинов с исходным ртутноорганическим соединением.

Мы нашли, что взаимодействие алюминийтриалкилов с треххлористым фосфором приводит, в зависимости от способа проведения реакции, к образованию всех трех степеней алкилирования PCl_3:

$$AlR_3 + PCl_3 \rightarrow RPCl_2 + R_2PCl + R_3Al.$$

Характерно, однако, что даже в избытке триэтилалюминия триэтилфосфин образуется с выходом лишь $\sim$30%, и значительная часть Al—C связей сохраняется. При взаимодействии эквимолекулярных количеств треххлористого фосфора и триизобутилалюминия в качестве главного продукта реакции образуется диизобутилхлорфосфин, идентифицированный в виде диизобутилфосфиновой кислоты. При проведении реакции алюминийтриалкила с избытком PCl_3 удается с удовлетворительным выходом получать алкилдихлорфосфины, что может представить определенный интерес в связи с доступностью алюминийтриалкилов [5]. Поскольку триалкил- и диалкилхлорофосфины с образующимися галоидными соединениями алюминия связываются в прочный комплекс, из реакционной массы отгоняется вместе с избытком PCl_3 только алкилдихлорфосфин. Большие выходы алкилдихлорфосфинов достигаются при применении алюминийтриалкила в виде комплекса с эфиром или пиридином. Таким путем нами были получены алкилдихлорфосфины $RPCl_2$, где R = C_2H_5; n-C_3H_7; i-C_3H_7; n-C_4H_9; i-C_4H_9; n-C_6H_{13}. В условиях реакции не происходит изомеризации алкильного радикала. Выделение диалкилхлорфосфинов из реакционной массы не удается, так как они связаны в комплекс с соединениями алюминия; их можно выделять в виде R_2POH или R_2POOH. Из продуктов взаимодействия PCl_3 с эфиратом триметилалюминия не удалось выделить метилдихлорфосфин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этилдихлорфосфин. Раствор эфирата триэтилалюминия (из 20 *г* $(C_2H_5)_3Al$ и 25 *мл* эфира) добавлен в токе чистого азота при энергичном перемешивании, к 110 *мл* PCl_3 при 50—55° (за счет теплоты реакции). Смесь PCl_3 и $C_2H_5PCl_2$ отогнана в вакууме (200 *мм*) в охлаждаемый приемник. После фракционирования на колонке (15 теоретических тарелок) получено 42,5 *г* (61,5% от теорет.) этилдихлорфосфина с т. кип. 112°; n_D^{25} 1,4930; d_4^{20} 1,2600. Литературные данные: т. кип. 112°; n_D^{25} 1,4930; d_4^{27} 1,2485 [3]; d^{19} 1,2952 [3].

н. Пропилдихлорфосфин получен аналогично из 23 *г* эфирата трипропилалюминия и 55 *мл* PCl_3; выход 22 *г* (50,6%); т. кип. 133°; n_D^{20} 1,4860; d_4^{20} 1,1854. Литературные данные: т. кип. 134,5°; n_D^{20} 1,4842; d_4^{27} 1,1667 [1]; d^{19} 1,1771 [3]. Из 10,7 *г* n-$C_3H_7PCl_2$ и 2,4 *г* серы в присутствии 0,05 *г* $AlCl_3$ при кипячении в течение 2 час. получено 10,9 *г* дихлорангидрида н. пропилтиофосфиновой кислоты с т. кип. 62—63° (9 *мм*); d_D^{20} 1,5290; d_4^{20} 1,2832; найдено *MR* 42,42; вычислено *MR* 42,43

Найдено %: C 20,75; 20,75; H 4,20: 4,04; P 18,01; 17,73
n $C_3H_7P(S)Cl_2$. Вычислено %: C 20,36; H 3,96: P 17,50

Дианилид н. пропилтиофосфиновой кислоты имел т. пл. 133° (из спирта — воды); температура плавления смешанной пробы с известным образцом [6] 132—133°.

Изопропилдихлорфосфин. Из 22,5 *г* эфирата триизопропилалюминия и 63 *мл* PCl_3 получено 18,4 *г* (43,1%) изопропилдихлорфосфина с т. кип. 130° (745 *мм*); n_D^{20} 1,4880; d_4^{20} 1,1922. Литературные данные [3]: т. кип. 135—138°; d^{19} 1,2181

Найдено %: Cl 49,05; 49,36
i-$C_3H_7PCl_2$. Вычислено %; Cl 48,93

Из 7,2 *г* изопропилдихлорфосфина и 1,8 *г* серы получено 6,9 *г* дихлорангидрида изопропилтиофосфиновой кислоты с т. кип. 63—64° (10 *мм*); n_D^{20} 1,5322; d_4^{20} 1,2956; найдено *MR* 42,36; вычислено *MR* 42,43.

Найдено %: C 20,52; 20,52; H 3,96; 3,93; P 17,89: 17,40
i-$C_3H_7P(S)Cl_2$. Вычислено %: C 20,36; H 3,96; P 17,50

Дианилид имел т. пл. 114° (из бензола — гептана) и давал депрессию температуры плавления смешанной пробы с n-$C_3H_7P(S)(HNC_6H_5)_2$

Найдено %: C 62,10; 61,92; H 6,65; 6,43; S 11,30; 11,17; P 10,37; 10,57; N 9,59; 9,80
i-$C_3H_7P(S)(NHC_6H_5)_2$. Вычислено %: C 62,04; H 6,60; S 11,04; P 10,67; N 9,65

Изобутилдихлорфосфин. а) 32,5 *г* триизобутилалюминия добавлено при 60—70° к 120 *мл* PCl_3; после отгонки избытка PCl_3 в вакууме отогнано 11,5 *г* изобутилдихлорфосфина (17,6%); т. кип. 59—60° (50 *мм*); 35—36° (9 *мм*); 148—149° (740 *мм*); n_D^{20} 1,4818; d_4^{20} 1,1268. Литературные данные [3]: т. кип. 155—157°; d^{23} 1,1236 [7]; т. кип. 48,5—49,5° (12 *мм*); n_D^{20} 1,4719; d_4^{20} 1,172.

Найдено %: C 30,55; 30,67; H 5,75; 5,88; Cl 44,27; 44,72
i-$C_4H_9PCl_2$. Вычислено %: C 30,21; H 5,64; Cl 44,60

б) 94 г триизобутилалюминия в 50 *мл* эфира добавлено при энергичном перемешивании к 300 г PCl_3 при 65—70°. Аналогично предыдущему получено 78,5 г (выход 33% от теорет.) изобутилдихлорфосфина с т. кип. 35—36° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4822.

в) Из 26,5 г триизобутилалюминия в 11 *мл* пиридина и 71 *мл* PCl_3 получено 23 г изобутилдихлорфосфина (выход 36%).

н. Бутилдихлорфосфин получен аналогично n-$C_3H_7PCl_2$ из 27,2 г эфирата трибутилалюминия и 82,5 г PCl_3; выход 27,4 г (57,4%); т. кип. 153—155°; 38,5—39° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4868; d_4^{20} 1,1416; d_4^{27} 1,1342. Литературные данные [1]: т. кип. 160°; n_D^{25} 1,4838; d_4^{27} 1,1341.

н. Гексилдихлорфосфин. Из 38 г тригексилалюминия и 80 *мл* PCl_3 получено 32 г гексилдихлорфосфина (выход 42,5%); т. кип. 83—84° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4820; d_4^{20} 1,0670. Литературные данные [1]: т. кип. 208°: n_D^{25} 1,4800; d_4^{27} 1,0653.

Триэтилфосфин. К 28,5 г триэтилалюминия добавлено 33,2 г PCl_3; смесь нагревалась (80°) при перемешивании 3 часа. Образовалось 60,5 г вязкого комплекса. 35,3 г комплекса разложено избытком водного раствора едкого натра; триэтилфосфин экстрагирован эфиром. Фракционированием в токе азота получено 5,4 г триэтилфосфина (30%) с т. кип. 129—130°; n_D^{16} 1,4575; аддукт с сероуглеродом — красные иглы; т. пл. 121° (из спирта). Литературные данные [8]; т. кип. 127,5°; n_D^{18} 1,45799; $(C_2H_5)_3PCS_2$, т. пл. 121°.

Диизобутилфосфиновая кислота. К 45 г триизобутилалюминия в 50 *мл* гептана добавлено 23 г PCl_3 в равном объеме гептана (температура 60—70° за счет теплоты реакции). Образовавшийся комплекс после отогонки в вакууме гептана разложен раствором едкого натра. Смесь нейтральных и кислых продуктов обработана при охлаждении 30%-ной перекисью водорода, диизобутилфосфиновая кислота извлечена 20%-ным раствором едкого натра, щелочной раствор отфильтрован от смолистых примесей, промыт бензолом и подкислен соляной кислотой. Бензолом извлечено 13,2 г диизобутилфосфиновой кислоты с т. кип. 140—141° (0,4 *мм*); т. пл. 43—45° (из пентана). Литературные данные [9]; т. пл. 41—44°

	Найдено %:	C 53,40; 53,58;	H 10,80; 10,59;	P 17,36; 17,17
$(i\text{-}C_4H_9)_2PO_2H$.	Вычислено %:	C 54,0;	H 10,7;	P 17,4

ВЫВОДЫ

1. Изучено взаимодействие алюминийтриалкилов с треххлористым фосфором.
2. Разработаны условия синтеза алкилдихлорфосфинов, исходя из треххлористого фосфора и соответствующих алюминийтриалкилов.

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 5.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. R. B. Fox, J. Amer. Chem. Soc. 72, 4147 (1950).
2. M. S. Kharash, E. W. Jensen, S. Weinhause, J. Organ. Chem. 14, 424 (1949).
3. F. Guichard, Ber. 32, 1572 (1899).
4. G. M. Kosolapoff, Organophosphorus Compounds, N. Y., 1950.
5. K. Ziegler и др., Angew. Chemie 67, 424 (1955).
6. М. И. Кабачник и Н. Н. Годовиков, Докл. АН СССР 110, 216 (1956).
7. А. И. Разумов, О. А. Мухачева и Сим До-Хен, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1952, 899.
8. J. P. Wibaut, Recueil trav. chim. 44, 239 (1924).
9. A. R. Stiles, F. F. Rust, W. E. Vaughan, J. Amer. Chem. Soc. 74, 3282 (1952).

Н. И. ШУЙКИН, М. И. ЧЕРКАШИН и И. П. ЯКОВЛЕВ

ГИДРОГЕНОЛИЗ ДИЦИКЛОПЕНТИЛА НА СКЕЛЕТНОМ Ni—Al-КАТАЛИЗАТОРЕ

Известно, что система дициклопентила подвергается изомеризации с расширением цикла при действии йодистоводородной кислоты (1), хлористого цинка (2), а также фосфорной кислоты [3] на 1,2-циклопентилциклопентанол. При нагревании дициклопентила с хлористым алюминием [3] в продуктах реакции были найдены цис- и транс-декалины. Совсем недавно [4] нами было показано, что дициклопентил при 450° и дав-

лении водорода 20 *атм* в присутствии платинированных глинозема и окиси циркония претерпевает изомеризацию в цис- и транс-декалины с последующим дегидрированием в тетралин и нафталин.

Гидрогенолиз дициклопентила с целью расщепления пентаметиленовых циклов изучался Эвентовой [5] в условиях дегидрогенизационного катализа на платинированном угле. На основании физических свойств фракций, выделенных из катализата, полученного в результате многократного пропускания дициклопентила, автором было сделано заключение, что реакция идет с образованием различных парафиновых и пентаметиленовых углеводородов, хотя в чистом виде индивидуальные вещества выделены не были.

Гидрогенолизом гомологов циклопентана на скелетном никельалюминиевом катализаторе нами было показано [6], что наряду с размыканием пятичленного цикла происходит образование углеводородов с укороченной углеродной цепью за счет элиминирования атомов углерода кольца. Было высказано предположение, что образование этих углеводородов протекает путем «парного» разрыва С — С-связей пентаметиленового цикла. В настоящей работе для выяснения закономерностей гидрогенолиза пятичленного цикла в бициклической системе нами был взят дициклопентил. При этом было установлено, что при 200° происходит расщепление только одного кольца дициклопентила с образованием алкилпроизводных циклопентана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дициклопентил был синтезирован нами по схеме:

Полученный углеводород обладал следующими свойствами: т. кип. 189—189,5° (745 *мм*); n_D^{20} 1,4643 и d_4^{20} 0,8650. Гидрирование дициклопентила проводилось в электропечи по проточному методу при 200° и атмосферном давлении с объемной скоростью 0,06 $час^{-1}$ над скелетным никельалюминиевым катализатором, полученным удалением 15% алюминия из сплава никеля (27%) с алюминием. В опыт было взято 61,2 *г* углеводорода. Выход катализата составлял 72,7%. Катализат подвергался фракционированной разгонке на колонке эффективностью в 70 теоретических тарелок. На основании кривой разгонки выделялись узкие фракции, которые характеризовались физическими свойствами, а состав их определялся по спектрам комбинационного рассеяния. Хроматермографический анализ газа показал, что он содержит 71,1% водорода, 23,4% метана, 2,4% метана, 2,4% этана, 1,2% пропана и 0,9% бутана.

Результаты разгонки катализата на колонке представлены в таблице.

Таблица

Продукты гидрогенолиза дициклопентила при 200° на Ni — Al-катализаторе

Фракция	Т. кип. при 742 *мм* в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в % на катализат	*MR* найдено	*MR* вычислено	Продукты гидрогенолиза
I	50—125,2	1,4080	0,7326	15,5	—	—	
II	125,2—125,4	1,4239	0,7717	6,0	36,94	37,02	Изопропилциклопентан
III	125,4—151,2	1,4250	0,7732	10,5	—	—	
IV	151,2—152	1,4348	0,7939	12,4	41,47	41,36	2-Циклопентилбутан
V	152—175	1,4350	0,7952	6,0	—	—	
VI	175—175,6	1,4403	0,8060	10,0	45,90	46,18	2-Циклопентилпентан и 3-циклопентилпентан
VII	175,6—188,6	1,4468	—	4,6	—	—	
VIII	188,6—189	1,4638	0,8645	16,4	44,09	43,98	Дициклопентил
Остаток				2,4			

Из данных таблицы видно, что, как и в случае гомологов циклопентана, дициклопентил подвергается расщеплению с образованием не только 2-циклопентил- и 3-циклопентилпентана, но и углеводородов с укороченной алкильной цепью: 2-циклопентилбутана и изопропилциклопентана.

Поскольку на скелетном никельалюминиевом катализаторе не происходит заметного деалкилирования боковых цепей [6], то, очевидно, образующиеся из дициклопентила алкилциклопентаны должны деметилироваться раньше, чем произойдет их десорбция с поверхности катализатора. При этом следует допустить, что при гидрогенолизе один пятичленный цикл дициклопентила адсорбируется на поверхности катализатора, так, что четыре CH_2-группы лежат в одной плоскости, тогда как CH-группа с вторым пятичленным циклом остается приподнятой над поверхностью катализатора. Причем, по-видимому, первоначально происходит раскрытие пятичленного цикла по одной из C—C-связей, а затем образовавшаяся на поверхности катализатора молекула алкилциклопентана, минуя стадию десорбции, претерпевает последовательное деметилирование боковой цепи, приводящее к образованию углеводородов с укороченной боковой цепью:

$$C_5H_9-C_5H_9 \xrightarrow{\text{Разрыв связей 2–3 или 4–5}} C_5H_9-CH(CH_3)-CH_2-CH_2 \div CH_3$$

$$C_5H_9-C_5H_9 \xrightarrow{\text{Разрыв связи 3–4}} C_5H_9-CH(CH_2 \div CH_3)(CH_2-CH_3)$$

$$\xrightarrow[-CH_4]{H_2} C_5H_9-CH(CH_3)-CH_2 \div CH_3 \xrightarrow[-CH_4]{H_2} C_5H_9-CH(CH_3)CH_3$$

Данный механизм не исключает одновременного разрыва по двум C—C-связям пентаметиленового цикла на поверхности катализатора. Полученные результаты подтверждаются также анализом газа. Предложенный механизм гидрогенолиза дициклопентила согласуется с данными Астона [7] и Кильпатрика [8].

ВЫВОДЫ

1. Исследована реакция гидрогенолиза дициклопентила на скелетном никельалюминиевом катализаторе при 200° и атмосферном давлении.
2. В указанных условиях происходит гидрогенолиз только одного пятичленного цикла с образованием как продуктов простого разрыва C — C-связей пятичленного цикла, так и алкилциклопентанов с укороченной боковой цепью.
3. Предложена схема механизма гидрогенолиза дициклопентила.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило 5.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский, И. Н. Тиц и Л. М. Фатеев, Ber. 59, 2580 (1926).
2. Н. И. Шуйкин, Уч. зап. МГУ, вып. 3, 197 (1934).
3. М. Б. Турова-Поляк, И. Е. Соснина и Е. Г. Трещова, Ж. общ. химии 23, 1111 (1953).
4. Н. И. Шуйкин, М. И. Черкашин и Г. К. Гайворонская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 626.
5. М. С. Эвентова, Уч. зап. МГУ, вып. 11, 21 (1941).
6. Н. И. Шуйкин и М. И. Черкашин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1256.
7. J. Aston, S. Schumann, N. Fink, P. Doty, J. Amer. Chem. Soc. 63, 2029 (1941).
8. J. E. Kilpatrik, K. S. Pitzer, R. Spitzer, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2483 (1947).

Ю. М. КЕССЛЕР И А. И. ГОРБАНЕВ

ЗАМЕЧАНИЕ К УРАВНЕНИЮ ГЛАУБЕРМАНА И ЮХНОВСКОГО

Уравнение Глаубермана и Юхновского [1] для электростатической доли свободной энергии раствора электролита имеет вид

$$F_e = -(T/2D_0)\,\Sigma N_i z_i^2 \varepsilon^2 (B_1/2\beta^3\varkappa^2 T), \qquad (1)$$

где $B_1 = \frac{1}{5}(x_1-1)^5 - \frac{2}{3}(x_1-1)^3 + (x_1-1) + \frac{1}{20}(x_1-2)^5 + \frac{1}{4}(x_1-2)^4 x_1;\ x_1 =$

$=\sqrt{1+2\beta\varkappa}+1$; β — параметр теории, имеющий смысл среднего диаметра ионов, остальные обозначения обычные. Подставляя в уравнение (1) $N_i=\nu_i N_2$ и $\varkappa^2=AN_2$ (N_2 — число молекул электролита), получим после сокращения на N_2

$$F_e=-(T/2D_0)\Sigma\nu_i z_i^2\varepsilon^2(B_1/2\beta^3AT). \qquad (2)$$

При $N_2=0$ (т. е. $\varkappa=0$) $B_1\neq 0$ и, следовательно, $F_e\neq 0$.

Выражение (1) получено авторами [1] интегрированием известного термодинамического уравнения (3), где $\overline{U}_N$ — средняя потенциальная

$$F_e=-T\int(\overline{U}_N/T^2)\,dT \qquad (3)$$

энергия взаимодействия ионов. Так как выражение Глаубермана и Юхновского для $\overline{U}_N$ дает $\overline{U}_N=0$ при $\varkappa=0$, то причина неверности уравнения (1) кроется, по-видимому, в опечатке или неточности при интегрировании (3). Поэтому мы повторили интегрирование (3), используя выражение для U_N, приведенное авторами [1].

После подстановки $\overline{U}_N$ и преобразования уравнение (3) приводится к виду

$$F_e=(T/2D_0)\Sigma N_i z_i^2\varepsilon^2(I_1-I_2), \qquad (4)$$

где

$$I_1=\int(\varkappa/T^2\sqrt{1+2\beta\varkappa})\,dT, \qquad (5)$$

$$I_2=\int[\varkappa^2/T^2\sqrt{1+2\beta\varkappa}(\varkappa+1/\beta+\sqrt{1+2\beta\varkappa}/\beta)]\,dT \qquad (6)$$

Интегралы (5) и (6) легко берутся подстановкой $x=\sqrt{1+2\beta\varkappa}$. Получим

$$I_1-I_2=B/2\beta^3\varkappa^2T, \qquad (7)$$

где $B=x(x-2)+2x^3/3-x^4/2+C$; C — постоянная интегрирования. Подставив (7) в (4) и найдя $C=5/6$, используя граничное условие $F_e=0$ при $\varkappa=0$, получим окончательно

$$F_e=(T/2D_0)\Sigma\nu_i z_i^2\varepsilon^2(B/2\beta^3AT). \qquad (8)$$

При применении уравнения (1) для расчета теплот разбавления ΔW оказалось, что $\Delta W_{(1)}=-\infty$ при $\varkappa=0$. Уравнение (8) дает неопределенность $\Delta W_{(8)}=0/0$ при $\varkappa=0$. Однако исследование неопределенности показывает, что $\lim\Delta W_{(8)}=0$ при $\varkappa\to 0$, поэтому уравнение (8) можно считать верным. Уравнение для $\Delta W_{(8)}$ удовлетворительно описывает опытные данные для водных растворов 1—1-электролитов при 25° и $\beta\sim 4$ Å и $\partial\beta/\partial T\sim 5\cdot 10^{-4}$ Å/град.

ВЫВОДЫ

Исправлена неточность в уравнении Глаубермана и Юхновского.

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР

Поступило 7.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Глауберман и И. Р. Юхновский, ЖЭТФ 22, 562 (1952).

Л. Л. ЩУКОВСКАЯ и А. Д. ПЕТРОВ

СИНТЕЗ КРЕМНЕСОДЕРЖАЩИХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

Ацетиленовые спирты, как известно, синтезируются или конденсацией кетонов с ацетиленом в присутствии KOH:

$$>C=O+HC\equiv CH \rightarrow -\overset{|}{C}(OH)-C\equiv CH \qquad (1)$$

или взаимодействием их с гриньяровым реагентом, полученным по Иоцичу:

$$>C=O+HC\equiv CMgX \rightarrow >C(OH)-C\equiv CH \qquad (2)$$

Выходы по реакции (2) очень невелики вследствие малых выходов гриньярова реагента, и лишь в последнее время благодаря работам Джонса [1] и Норман [2] наметились перспективы их улучшения при замене диэтилового эфира тетрагидрофураном.

Ранее нами [3] были получены третичные ацетиленовые спирты по реакции:

$$>C(OMgX)-C\equiv CMgX + R_3SiX \rightarrow -C(OH)-C\equiv CSiR_3$$

В настоящем исследовании, установив, что в тетрагидрофуране реакция

$$HC\equiv CMgX + R_3SiX \rightarrow R_3SiC\equiv CH + MgX_2$$

протекает с высокими выходами триэтилсилилацетилена, мы применили гриньяров реагент из этого кремнеацетиленового углеводорода для синтеза некоторых спиртов и других производных:

$$(C_2H_5)_3SiC\equiv CMgBr + CH_2=CH-CHO \rightarrow (C_2H_5)_3SiC\equiv C-CH(OH)-CH=CH_2 \quad (I)$$

$$(C_2H_5)_3SiC\equiv CMgBr + CH_3COCH_2Cl \rightarrow (C_2H_5)_3SiC\equiv C-C(OH)(CH_3)-CH_2Cl \quad (II) \rightarrow$$

$$\xrightarrow{KOH} (C_2H_5)_3SiC\equiv C-\underset{CH_3}{C}\overset{O}{\diagdown\diagup}CH_2 \quad (III)$$

$$HC\equiv CMgBr + CF_3COCH_3 \rightarrow (CH_3)(CF_3)C(OH)-C\equiv CH \quad (IV) \rightarrow$$

$$\xrightarrow{(C_2H_5)_3SiH} (CH_3)(CF_3)C(OH)-C(Si(C_2H_5)_3)=CH_2 \quad (V)$$

$$(C_2H_5)_3SiC\equiv CMgBr + CO_2 \rightarrow (C_2H_5)_3SiC\equiv C-COOH \quad (VI)$$

Триэтилсилилацетилен присоединял бром только при нагревании, и даже продолжительное кипячение с избытком брома в CCl_4 привело лишь к образованию дибромида. Непредельный спирт (V) не дегидратировался с $KHSO_4$ в отличие от его аналога, не содержащего фтора.

Триэтилсилилацетиленилкарбоновая кислота растворялась в эфире и высаживалась на стенках стакана в виде длинных игл, которые промывались на фильтре октаном. Перегонка этой кислоты с β-положением COOH-группы приводила к ее разложению; так же не удалось определить ее температуры плавления. ИК-спектр полученных кристаллов исследовался в области 700—4000 $см^{-1}$ (с призмами LiF и NaCl) ν $см^{-1}$: ∼3299 (ср) ∼3167 (ср), 2960 (с), 2939 (с), 2915 (с), 2881 (с), 2811 (сл), 2739 (сл.), ∼2070 (сл.), 1610 (о. с.), 1464 (ср.), 1392 (о. с.), 1338 (с.), 1235 (ср), 1012 (с), 970 (ср.), 952 (с), 918 (сл), 785 (ср), 730 (с).

Наличие карбоксильной группы характеризуется частотами 3299, 3167, 1640 $см^{-1}$. Пониженное значение частоты колебания связи $-C\equiv H-$ (2070 $см^{-1}$) находится в соответствии с величиной частоты этой связи в $(C_2H_5)_3SiC\equiv CH$ (2030 $см^{-1}$ в спектре комбинационного рассеяния и 2050 $см^{-1}$ в ИК-спектре).

Таблица

Формула соединения	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	Т. пл. в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	Выход в %	Найдено в % C	Найдено в % H	Найдено в % Si	Найдено в % Cl	Вычислено в % C	Вычислено в % H	Вычислено в % Si	Вычислено в % Cl
$(C_2H_5)_3SiC\equiv CH$	138,0—138,5 (771)	—	1,4302	0,7862	46,03	46,65	85	68,51	11,42	20,05	—	68,48	11,49	20,02	—
$(C_2H_5)_3SiC\equiv C-CH(OH)-CH=CH_2$	129,8—130 (15)	—	1,4708	0,8858	61,93	62,16	60	67,52	10,26	14,29	—	67,28	10,26	14,30	—
$(C_2H_5)_3SiC\equiv C-C(OH)(CH_3)-CH_2Cl$	122 (5)	—	1,4725	0,9663	67,43	67,47	60	56,56	9,09	11,74	15,37	56,73	9,09	12,06	15,24
$(C_2H_5)_3SiC\equiv C-C(CH_3)\langle\overset{O}{}\rangle CH_2$ (эпоксид)	99,5—100,5 (6)	—	1,4580	0,8775	60,93	60,72	82	67,40	10,19	14,21	—	67,28	10,26	14,30	—
$(C_2H_5)_3SiCBr=CHBr$	126,5 (10)	—	1,5180	1,4249	63,82	63,69	—	32,44	5,57	9,96	—	32,01	5,37	9,36	—
$(CH_3)(CF_3)C(OH)-C(=CH_2)Si(C_2H_5)_3$	114—115 (22)	—	1,4291	1,0342	63,42	63,86	—	51,94	7,98	—	—	51,93	8,30	—	—
$(C_2H_5)_3SiC\equiv C-OOOH$	—	Разлож.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	58,64	8,75	15,24	—

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$(C_2H_5)_3SiC \equiv CH$. Этинилмагнийбромид был приготовлен по Джонсу, из 11,5 *г* магния, 55,0 *г* бромистого этила и ацетилена в 300 *мл* сухого тетрагидрофурана, затем было добавлено 71,0 *г* триэтилбромсилана. Содержимое колбы перемешивалось 6 час. при комнатной температуре и разлагалось насыщенным раствором NH_4Cl.

$(C_2H_5)_3SiC \equiv C-CH(OH)-CH=CH_2$. Из 2,0 *г* магния и 12,0 *г* бромистого этила в сухом эфире получался этилмагнийбромид; к нему прикапывалось 12,0 *г* триэтилсилилацетилена, и содержимое колбы кипятилось в эфире 3 часа. При охлаждении льдом к полученному комплексу добавлялось 6,0 *г* свежеперегнанного акролеина. На следующий день все разлагалось подкисленной водой, эфирный слой отделялся, сушился, эфир отгонялся и остаток фракционировался.

$(C_2H_5)_3SiC \equiv C-C(CH_3)(OH)-CH_2Cl$. Триэтилсилилмагнийбромацетилен получался из 2,0 *г* магния, 12,0 *г* бромистого этила и 12,0 *г* триэтилсилилацетилена в сухом эфире. При охлаждении льдом добавлялось 10,0 *г* хлорацетона.

$(C_2H_5)_3SiC \equiv C-C(CH_3)\langle O \rangle CH_2$. В колбу с обратным холодильником помещалось 7,2 *г* хлоргидрина в 50 *мл* сухого эфира и постепенно при встряхивании добавлялось 6,0 *г* порошка KOH. Проба на галоген была отрицательной. Осадок затем отфильтровывался; из фильтрата отгонялся эфир и остаток разгонялся.

$(CH_3)(CF_3)C(OH)-C(Si(C_2H_5)_3)=CH_2$. Трифторацетон получался из трифторуксусной кислоты в дибутиловом эфире. В этинилмагний бромид при охлаждении перегонялся над P_2O_5 трифторацетон. После обычной обработки и сушки двукратной фракционировкой выделен продукт с т. кип. 101—102,5°; n_D^{20} 1,3720; d_4^{20} 1,1277.

В колбу с обратным холодильником помещалось 9,0 *г* карбинола и 0,25 *мл* 0,12 *N* раствора H_2PtCl_6 в изопропиловом спирте и при нагревании постепенно добавлялось 9,0 *г* триэтилсилана.

ВЫВОДЫ

1. Через гриньяров реагент из триэтилсилилацетилена, полученного в тетрагидрофуране с высоким выходом, синтезированы некоторые его производные.
2. Присоединением триэтилсилана к метилтрифторметилацетиленилкарбинолу получен третичный кремний и фторсодержащий непредельный спирт (1-пропен-2-триэтилсилил-3,3-метилтрифторметил-ол-3).

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
11.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Jones, L. Skatteböl, M. Whiting, J. Chem. Soc. 1956, 4765.
2. H. Normant, T. Guvigny, Bul. Soc. chim. France, 447 (1957).
3. А. Д. Петров, Л. Л. Шуковская, С. И. Садых-Заде и Ю. П. Егоров, Докл. АН СССР 115, 522 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 8

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ДИФТОРАНГИДРИД Н.БУТИЛБОРНОЙ КИСЛОТЫ — КАТАЛИЗАТОР ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Глубокоуважаемый редактор!

Ранее одним из нас вместе с Федоровой [1] было показано, что добавка эфирата фтористого бора к трибутилбору резко увеличивает каталитическую активность последнего при полимеризации акрилонитрила. Это повышение каталитической активности может быть следствием образования фторангидрида дибутилборной кислоты и дифторангидрида бутилборной кислоты в результате взаимодействия трибутилбора и фтористого бора, и катализаторами полимеризации являются или оба фторангидрида или один из них. С целью проверки этого предположения мы синтезировали дифторангидрид бутилборной кислоты [2] и провели полимеризацию акрилонитрила в ксилоле в присутствии этого соединения. Оказалось, что, при прочих равных условиях, выход полиакрилонитрила при применении дифторангидрида бутилборной кислоты составляет 31,2%, а в присутствии трибутилбора — всего 5,3%. Было также установлено, что дифторангидрид бутилборной кислоты является катализатором полимеризации метилметакрилата и стирола и выход полимеров при концентрации катализатора 0,2 мол. % составляет 95 и 89% соответственно.

Таким образом, можно считать экспериментально установленным, что дифторангидрид н. бутилборной кислоты является катализатором полимеризации ненасыщенных соединений.

Г. С. Колесников
и Т. И. Ермолаева

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
26.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников и Л. С. Федорова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 236.
2. P. A. McCusker, Z. J. Glunz, J. Amer. Chem. Soc. 77, 4253 (1955).

ОБ УГЛЕВОДНО-ПЕПТИДНЫХ КОМПЛЕКСАХ

Глубокоуважаемый редактор!

Нами исследовалось присоединение пептидов к углеводам с образованием углеводно-пептидного комплекса. Проведена поликонденсация ангидридов N-карбоксиглицина и *d,l*-аланина в водно-диоксановой среде при температуре 0—1° с водорастворимой карбоксиметилцеллюлозой со степенью замещения 75—80%. Полученные соединения давали окрашенные медные «биуретовые» комплексы и положительную реакцию на углеводы. В зависимости от степени поликонденсации поли-α-аминокислоты углеводно-пептидный комплекс менял свою растворимость в воде; он содержал аминный азот от 0,22 до 0,35%.

Путем перевода карбоксильных групп карбоксиметилцеллюлозы в смешанные ангидриды эфира хлоругольной кислоты и последующей конденсацией с *d,l*-аланилдиглицином и тетра-*d,l*-аланином были получены водорастворимые углеводно-пептидные соединения, дающие соответствующие окрашенные медные «биуретовые» комплексы и положительную реакцию на углеводы. Наряду с этим были получены соединения путем совместной поликонденсации ангидридов N-карбокси-глицина и *d,l*-аланина с метилглюкозидом и ксилозой.

К. Т. Порошин

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
29.V.1958

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 8

ХРОНИКА

ОЛЕГ АЛЕКСАНДРОВИЧ АЛЕКИН

(К пятидесятилетию со дня рождения)

В августе 1958 г. исполняется 50 лет со дня рождения доктора географических наук, члена-корр. Академии наук СССР Олега Александровича Алекина.

Около 30 лет О. А. Алекин работает в области гидрохимии. Еще будучи студентом Ленинградского госуниверситета, он поступил в Государственный гидрологический институт и за 22 года, в течение которых он работал в ГГИ, прошел трудовой путь от лаборанта до старшего научного сотрудника, начальника Гидрохимического отдела института.

Изучая химию природных вод различных водных объектов: озер, подземных вод, рек, О. А. Алекин систематически осуществлял методическое руководство гидрохимическими работами на гидрологических станциях гидрометслужбы; им разработан и опубликован ряд методических пособий по гидрохимическим исследованиям. По наиболее крупному из таких пособий: «Руководству по химическому анализу вод суши», опубликованному в 1941 г. и переизданному в 1952 г., до сего времени работает вся гидрологическая сеть гидрометслужбы СССР.

Основываясь на материалах, собранных во время экспедиционных исследований (О. А. Алекин лично участвовал в 10 крупных экспедициях), а также, используя материалы массовых наблюдений на гидрометсети, О. А. Алекин разработал гидрохимическую классификацию рек, как необходимую основу для обработки массовых анализов. Основным принципом этой классификации является сочетание соотношения ионов с их преобладающим содержанием в природной воде.

Все работы О. А. Алекина подчинены общей идее дальнейшего развития гидрохимии — этой молодой отрасли знаний. Так и создание гидрохимической классификации рек было необходимо для его последующих работ по обобщению сведений о химии природных вод. Результатом этих обобщений явилось опубликование в 1948 г. монографии «Общая гидрохимия». В этой монографии рассмотрены гидрохимические особенности различных водоемов (рек, озер, морей и подземных вод) как следствие взаимосвязанных химических процессов, протекающих в них, но видоизменяющихся соответственно конкретным условиям, свойственных данному виду водоема. «Общая гидрохимия» является первой работой подобного рода во всей мировой литературе; в ней дано определение науки — гидрохимии и обобщено все известное по химии природных вод. Поэтому неудивительно, что она служит настольной книгой для всех, занимающихся изучением гидрохимии, и является основным пособием, утвержденным министерством высшего образования в программе для вузов. Создание этой работы в СССР является прямым доказательством приоритета советской науки в области изучения природных вод.

Только проделав эту большую работу, О. А. Алекин приступил к осуществлению дальнейших научных замыслов; он создает большую монографию «Гидрохимия рек СССР» (1948—1949 гг.), которая явилась результатом многолетних работ автора над обширными гидрохимическими материалами, собранными гидрологической сетью Гидрометслужбы СССР, начиная с 1938 г. В монографии на основе 20 000 анализов дана характеристика около 1300 рек всей территории СССР по отдельным речным бассейнам, сведения о химии которых до появления работы О. А. Алекина ограничивались лишь отдельными данными. Подобных работ, как по объему и размерам охватываемой территории, так и по глубине обобщений, до сих пор еще не было ни в СССР, ни за границей. Важнейшим выводом из указанной работы является установленная О. А. Алекиным зональность химического состава речной воды по территории СССР, обусловленная наличием теснейшей связи между химическим составом воды и географической средой. Эта зональность проявляется не только в величинах минерализации воды, но и в соотношении между ионами. Материалами, приведенными в этой работе, широко пользуются в настоящее время различные проектные, производственные и научные организации. Значение монографии «Гидрохимия рек СССР» было высоко оценено, и эта работа в 1951 г. была удостоена Сталинской премии по разделу химических наук.

В октябре 1951 г. О. А. Алекин по постановлению общего собрания и Президиума Академии наук СССР был назначен директором Гидрохимического института АН СССР

в целях укрепления руководства института. Возглавив институт, О. А. Алекин перестроил тематику научно-исследовательских работ в сторону приближения ее к запросам народного хозяйства нашей страны; он приложил много сил и энергии, в результате чего в институте созданы новые лаборатории, штат сотрудников увеличился более чем втрое. Лаборатории оснащены современной аппаратурой и приборами. В результате проведения этих мероприятий институт смог своевременно выполнить под руководством О. А. Алекина ряд важных работ, в том числе изучение гидрохимического режима Цимлянского водохранилища, прогноз минерализации воды Главного Туркменского канала, изучение р. Аму-Дарьи, прудов засушливых районов Европейской территории СССР, прогноз изменения состава воды оз. Балхаш в результате зарегулирования р. Или и др. За этот же период он написал несколько монографий: «Гидрохимия», «Курс гидрохимии», «Химический анализ вод суши», ряд статей по карбонатному равновесию в природных водах и ряд других работ.

Всего О. А. Алекин имеет свыше 80 печатных научных работ. Эти работы составляют важный этап в развитии науки и химии природных вод и создали новое направление в этой области, которое возглавляется О. А. Алекиным в нашей стране. В 1953 г. О. А. Алекин избран членом-корр. АН СССР.

Работы О. А. Алекина широко известны за границей. Основные его труды изданы в Польше, Китае, Румынии и в Германии. Наряду с научно-исследовательской работой О. А. Алекин уделял внимание и педагогической деятельности. С 1939 по 1941 г. и затем в 1949—1951 гг. в Ленинградском университете он читал курс гидрохимии, в 1943—1945 гг. в Архангельском медицинском институте читал курс общей химии, в 1951 г. он по совместительству заведывал кафедрой общей и аналитической химии в Ленинградском медицинском педиатрическом институте. С 1955 по 1957 г. О. А. Алекин совмещал свою основную работу в Гидрохимическом институте с работой ректора Ростовского университета. Помимо того, в течение ряда лет О. А. Алекин руководил подготовкой докторантов и аспирантов.

Являясь верным сыном коммунистической партии Советского Союза, О. А. Алекин проводит большую общественную работу. В гидрологическом институте он неоднократно избирался членом бюро и заместителем секретаря парторганизации. На протяжении ряда лет он является членом Ростовского областного и городского комитетов КПСС. Избирался депутатом совета депутатов трудящихся Ростовской области Ростова, а также Новочеркасска. Был делегатом исторического XX съезда КПСС. О. А. Алекин участник Великой Отечественной войны, был тяжело ранен в боях при прорыве блокады Ленинграда, награжден орденами и медалями Советского Союза.

О. А. Алекин находится в расцвете творческих сил и плодотворно работает в области гидрохимии. Пожелаем ему еще многих лет жизни, здоровья и успешной деятельности на благо советской науки.

ОБЩЕЕ СОБРАНИЕ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК АН СССР от 24—25 апреля 1958 г.

24—25 апреля с. г. состоялось очередное Общее собрание Отделения химических наук АН СССР, на котором были заслушаны и обсуждены научные доклады членов-корреспондентов АН СССР: А. А. Гринберга, И. А. Казарновского, А. Д. Петрова и д-ра хим. наук Р. Х. Фрейдлиной.

Член-корр. АН СССР А. А. Гринберг сообщил новые сведения по кинетике и механизму реакций обмена и замещения в комплексных соединениях платины. На основании экспериментальных данных, полученных в Радиевом институте им. В. Г. Хлопина сотрудниками С. С. Борзаковским, Е. Н. Иньковой, Н. В. Киселевой, Г. А. Шагисултановой и Ю. Н. Кукушкиным, докладчику удалось сделать ряд интересных обобщающих выводов. В результате распространения исследований изотопного обмена в комплексных соединениях платины на комплексные ионы с нейтральными аддендами (тиомочевина, этиламин) было установлено, что среди комплексных соединений платины имеются представители как «лабильных», так и «инертных» комплексов, на основании чего А. А. Гринберг делает вывод, что теория Таубе, связывающая лабильность или инертность комплекса со структурой электронной оболочки центрального атома, не приложима к производным двухвалентной платины.

В результате исследования различными методами поведения в водном растворе ионов $(PdX_4)^{--}$ и $(PtX_4)^{--}$ показано, что скорость и положение равновесия обратимой гидратации зависят определенным образом от природы адденда.

На основании экспериментальных данных, А. А. Гринберг делает вывод, что в процессах изотопного обмена у производных двухвалентного палладия может играть существенную роль как диссоциационный, так и ассоциативный механизм. Что касается производных двухвалентной платины, то основную роль в изученных условиях играет диссоциационный (гидратационный) механизм. А. А. Гринберг сообщил также результаты исследования кинетики взаимодействия различных комплексных ионов двухвалентной платины со щелочью, аммиаком и пиридином. На основании сопоставления полученных данных показано, что наряду с транс-влиянием для производных двухвалентной платины в ряде случаев имеет место цис-влияние. Высказаны некоторые соображения о связи между транс- и цис-влиянием в соединениях четырехвалентной платины.

Сообщение было встречено с большим интересом и вызвало оживленную дискуссию, в которой приняли участие академик И. И. Черняев, члены-корреспонденты АН СССР В. И. Спицин, Я. К. Сыркин, И. В. Тананаев, д-р хим. наук А. Д. Гелман и др.

Член-корр. АН СССР И. А. Казарновский сообщил о результатах проведенного им совместно с канд. хим. наук С. И. Рейхштейн и Л. Н. Быковой исследования кинетики и механизма самопроизвольного распада озанида калия с применением магнитного метода.

Озонид калия при комнатной температуре медленно выделяет кислород по уравнению $2KO_3 = 2KO_2 + O_2 + 11{,}6$ *ккал.* Изучение кинетики этой реакции обнаружило ее автокаталитический характер и наличие индукционного периода. Измерения магнитной восприимчивости при 20° и 0°, проведенные одновременно с кинетическими, указывают на промежуточное образование атомарного кислорода; это подтверждается также наблюдаемым выделением следов озона. Найдено, что в начале распада содержание атомарного кислорода в твердой реакционной смеси возрастает, проходит через максимум при степени распада озонида калия около 50% и затем падает до нуля. В точке максимума твердая фаза содержит около 20% от всего образовавшегося кислорода в виде атомов. На графиках скорость образования атомарного кислорода—время так же, как и на графиках скорость выделения молекулярного кислорода — время, имеются при степени распада около 50%, ярко выраженные топохимические максимумы. Полученные данные говорят в пользу гипотезы, согласно которой индукционный период характеризуется накоплением дефектов в решетке озонида калия, т. е. ионов O_2^- и атомов кислорода; при достижении некоторого критического количества этих дефектов исходная структура распадается на фазу, насыщенную дефектами, и зародыши новой фазы — KO_2. Этот момент соответствует началу активного периода реакции, которая далее протекает преимущественно на границе двух фаз.

Член.-корр. АН СССР А. Д. Петров от имени группы сотрудников Института органической химии: В. Ф. Миронова, В. А. Пономаренко, С. И. Садых-Заде и Е. А. Чернышева сделал сообщение на тему «Синтез новых видов кремнесодержащих мономеров». В докладе были приведены еще не опубликованные результаты исследований по каталитическому присоединению гидридсиланов к непредельным и ароматическим соединениям, по высокотемпературной конденсации гидридсиланов с алкил,- арил- и алкенил-галогенидами, по синтезу бутадиенилсиланов, триалкилсилил-акриловых кислот, триалкилсилилстиролов, кремнесодержащих виниловых эфиров и ацеталей. Показано, что платинохлористоводородная кислота как катализатор в ряде синтезов имеет большие преимущества по сравнению с платиной на носителях. Среди большого числа новых кремнесодержащих мономеров, синтезированных группой А. Д. Петрова, имеется много соединений, содержащих непредельные связи. Эти соединения представляют особый интерес ввиду их способности к полимеризации.

Выступивший в прениях по докладу член-корр. АН СССР В. В. Коршак отметил, что в «результате работы группы А. Д. Петрова получен большой интересный материал, на основании которого можно сделать выводы о влиянии кремния в различных группах на реакционную способность этих соединений, особенно в реакциях полимеризации».

Особо большой интерес вызвало сообщение д-ра хим. наук Р. Х. Фрейдлиной «Гомолитическая изомеризация в растворах», которая показала, что в процессе гомолитического присоединения HBr, Br_2 или CCl_3Br к соответствующим полигалоидалкенам строения: $CCl_3CX = CH_2$, где X = H, Cl, Br, CH_3 и $CHCl_2CH = CH_2$ в присутствии перекиси бензоила имеет место гомолитическая перегруппировка радикалов. Предложен цепной радикальный механизм изученных реакций. На примере 1, 1, 1 трихлор-2-бромпропена открыта молекулярная гомолитическая перегруппировка, для которой предложен цепной механизм. Исследована реакция теломеризации этилена с тетрахлорэтиленом, приводящая к получению тетрахлоралкенов, содержащих четное число атомов углерода в молекуле.

Сообщение Р. Х. Фрейдлиной вызвало весьма оживленный обмен мнениями, в котором приняли участие академики И. Л. Кнунянц, А. Д. Курсанов, А. Н. Несмеянов, Н. Н. Семенов, члены-корреспонденты АН СССР В. В. Некрасов, Я. К. Сыркин, А. Д. Петров и др.

И. Л. Кнунянц отметил, что работы Р. Х. Фрейдлиной по гомолитической изомеризации в растворах являются значительным событием в органической химии.

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

CONTENTS

Цена 10 р. 50 к.